STORAGE

ION

Zeitschrift für Electronik, Atomistik, Ionologie, Radioactivität und Raumchemie.

In Verbindung mit

Sv. Arrhenius-Stockholm, J. W. Brühl-Heidelberg, Bertram B. Boltwood-New Haven, G. Bruni-Padua, Mdme Curie-Paris, E. Goldstein-Berlin, J. H. vant Hoff-Berlin, John Joly-Dublin, Vd. Kurbatov-St. Petersburg, Willy Marckwald-Berlin, Aug. Righi-Bologna, A. Reychler-Brüssel, The Svedberg-Upsala, Paul Walden-Riga, A. Werner-Zürich

herausgegeben

von

Charles H. Walter.

Vol. II No. 3 und 4.

Ausgegeben im August 1910.

Bemerkungen der Redaktion.

„Ion" erscheint zwanglos in Heften von ca. 80 Seiten Umfang.

Alle die Redaktion betreffenden Correspondenzen, Separata, Recensionsexemplare werden direkt an die Adresse:

„ION", 22, Douglas Road, Canonbury, London N, England

erbeten.

Es wird gebeten, alle Manuskripte in deutlicher Schrift zu senden; in fremden Sprachen zur Publikation eingehende Beiträge werden auf Kosten des Einsenders übersetzt und wird die Druckseite mit ca. 3 Mark berechnet.

Separatabzüge werden 50 Stück franko und unberechnet geliefert.

Beiträge werden mit 48 Mark pro Druckbogen Text nach Bandabschluss honoriert

Der Herausgeber übernimmt keine Verantwortlichkeit für Inhalt und Reihenfolge m Abdruck der eingehenden Arbeiten.

DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN DER PHYSIOLOGISCHEN WIRKUNG DER IONEN UND IHREN PHYSIKO-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN.

Von *William N. Berg*, Washington, D. C.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 161

II. Physiologische Wirkungen, hervorgerufen durch eine Veränderung in dem physikalischen Zustande des Zellen-Inhalts 162

III. Die pharmakologische Wirkung organischer Verbindungen und ihrer Zersetzungs-Produkte 164

IV. Geht der physiologischen Wirkung eines Ions eine Überführung von Ionenladungen voraus? 167

V. Neuere Theorien über die letzte Konstitution der Materie 168

VI. Die physiologische Wirkung eines Ions ist großenteils von seinen chemischen Eigenschaften bestimmt 170

VII. Die Beziehung zwischen Lösungstension und physiologischer Wirkung . . 172

VIII. Die Beziehung zwischen Atomvolum und physiologischer Wirkung . . . 174

IX. Die Natur der kolloïdalen Lösungen 175

X. Die Fällung von Kolloïden durch Elektrolyt-Zusätze 178

XI. Die Lagen der mit den Kolloïdteilchen verbundenen elektrischen Ladungen 180

XII. Der physikalische Zustand eines kolloïdalen Teilchens 185

XIII. Zusammenfassung 187

1. Einleitung.

Die Tendenz zu generalisieren, wo irgend möglich, ist wohl bekannt, und sie ist insofern nützlich, als sie manche ungemäßen Begriffe in entsprechender Weise verbindet, sobald nur das ihnen zu Grunde liegende Prinzip völlig verstanden war. Diese Ideenverbindung ist wahrscheinlich die Ursache der inneren Befriedigung, die wir fühlen, wenn wir zur Verallgemeinerung kommen, und müssen solche psychologische Einflüsse berücksichtigt werden, wenn man irgend eine allgemeine Behauptung einer kritischen Analyse unterwerfen will. Selbst ein äußerst sorgfältiger Beobachter kann infolge dieser Einflüsse eine Kluft übersehen, wenn er damit beschäftigt ist, für mehrere Phänomene einen gemeinsamen Faktor irgend welcher Art zu finden. So wohlbekannt sind diese Tatsachen, daß die Ergebnisse einer Untersuchung immer mit einem gewissen Mißtrauen aufgenommen werden, sobald es bekannt ist, daß der Forscher über das Resultat Vorurteile hatte. Beobachtungen, welche zur Stütze einer Lieblingstheorie geeignet sind, oder unseren Behauptungen Wichtigkeit beilegen, finden die Vernunft in einem eigentümlich empfänglichen Zustande; neigen sie aber auf die andere Seite, so ist eher das Gegenteil wahrzunehmen. Instinktiv rufen wir unwillkommenen oder unangenehmen Wahrheiten gegenüber die Vernunft zur Widerlegung heran.

Die hauptsächlichen Generalisationen der physikalischen Wissenschaft haben keine Parallele in der Biologie, und das läßt sich wohl auf den Umstand zurückführen, daß

die biologischen Einheiten, entgegen den physikalischen, variabel sind. Wenn in Zukunft etwa mathematische Formeln aufgestellt werden, die eine Beziehung zwischen biologischen Ursachen und Wirkungen ausdrücken, so werden diese wahrscheinlich viel mehr Variabeln enthalten, als man gewöhnlich findet. Von einer Zustandsgleichung, welche drei Variabeln enthält, ist es kaum zu erwarten, daß sie den Zustand eines Systems, welches unter vielen innern und äußern Einflüssen steht, beschreiben könne. Die einfachen Formeln, die bisher zum mathematischen Ausdruck von biologischen Wahrheiten verwendet wurden, verfehlten oft ihr Ziel, die beabsichtigten Beziehungen in richtiger Weise auszudrücken, weil Faktoren ausgelassen wurden, welche zur mathematischen Darstellung von denjenigen Zuständen dienten, die einen biologischen Vorgang zu modifizieren oder zu beeinflussen im stande sind. Viele von diesen Faktoren werden nicht verstanden, viele sind ganz unbekannt. Und eine Formel, welche alle diese Faktoren mit enthält, würde in der Tat in Größe und Verwickelung der hypothetischen Weltformel von *Laplace*[1]) ähnlich sein.

Die verhältnismäßige Seltenheit von weitgehenden Verallgemeinerungen in den verschiedenen Abteilungen der Biologie ist natürlicherweise immer ein Ansporn für diejenigen Biologen gewesen, die allgemeine Wahrheiten suchten. Es war also nur natürlich, daß Physiologen nach der Entwickelung der elektrolytischen Dissociationstheorie durch *Arrhenius*[2]) und *van't Hoff*[3]) ihre Aufmerksamkeit auf die neu entwickelten Prinzipien der physikalischen Chemie richteten, um Erklärungen von biologischen Phänomenen zu finden, die sie befähigten, die augenscheinlich zerstreuten Tatsachen mit einander zu verbinden.

Nach den Beobachtungen von *Hardy*,[4]) *Bütschli*[5]) und andern Forschern wird jetzt angenommen, daß der Inhalt (teilweise oder gänzlich) aller lebenden Zellen aus kolloïdalen Lösungen besteht, d. i. Massen von variabler Viskosität, welche in manchen Hinsichten einer dünnen Gallerte ähnlich sind. Im Allgemeinen werden Substanzen, welche, in Wasser gelöst, dicke, klebrige oder gallertartige Lösungen bilden, Kolloïde genannt, zur Unterscheidung von den Substanzen, deren wässrige Lösungen fast so beweglich sind als das reine Lösungsmittel. Albumin, Glykogen, Dextrin, Gelatine, verschiedene gummiartige Substanzen etc., wenn in Wasser gelöst, bilden typische kolloïdale Lösungen. Beinahe alle krystallisierbaren Substanzen, wie Natriumchlorid, Rohrzucker etc., können als Krystalloïde klassifiziert werden. Kolloïde und kolloïdale Lösungen verschiedener Art sind in letzteren Jahren sehr sorgfältig studiert worden. Viele glauben, daß es durch solche Forschungen in der Zukunft möglich sein wird, die letzten Prinzipien von vitalistischen Prozessen zu erklären.

2. Physiologische Wirkungen, hervorgerufen durch Veränderung im physikalischen Zustande des Zellinhalts.

Der kolloidale Inhalt der Zelle ist für verschiedene innerliche und äußerliche Einflüsse empfänglich. In vielen Fällen zeigen sich diese Einflüsse physiologisch durch

[1]) *Pearson,* The Grammar of Science, p. 298, 2te Aufl., London, 1900.
[2]) *Arrhenius,* Zeitschrift für physikalische Chemie, I, S. 481, 1881.
[3]) *van't Hoff,* Ibid. I, S. 631, 1881.
[4]) *Hardy,* Journal of Physiology, XXIV, p. 163, 1899.
[5]) *Bütschli,* Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma, S. 140—145, Leipzig, 1892.

eine Veränderung des physikalischen Zustandes des Protoplasmas. So ist die Giftigkeit von Quecksilberchlorid (Sublimat) und von vielen Salzen schwerer Metalle auf ihre Fähigkeit, mit den Zelleiweißkörpern Verbindungen einzugehen und zu präcipitieren, zurückzuführen.[6]) Die Giftigkeit vieler Salze (z. B. Bariumsalz) ist, wenigstens zum Teil, der Präcipitation unlöslicher Substanzen in der Zelle zu verdanken, indem solche unlösliche Substanzen (Bariumsulfat etc.) in manchen Fällen die Zelltätigkeit mechanisch verzögern, oder sogar gänzlich verhindern.

Nach *Lillie*[7]) bewirken Elektrolyte, welche Muskelfasern reizen, dies durch Hervorrufung von schnellen und umkehrbaren Zähigkeitsänderungen des kolloidalen Faserinhalts, und zwar wird Muskelverkürzung durch eine Vereinigung (einleitende Gerinnung) von kolloidalen Teilchen veranlaßt, während diese Veränderung bei der Erschlaffungsphase umgekehrt ist. Diese Theorie ist aus folgenden Gründen anfechtbar: 1. Es ist höchst wahrscheinlich, daß der Muskel sich viel schneller verkürzen und verlängern kann, als die durch Elektrolyte veranlaßten Zähigkeitsänderungen stattfinden können. 2. Wären diese Wirkungen im Muskel wirklich Folgen von Zähigkeitsänderungen, so würden diese letzteren die abwechselnde Gegenwart und Abwesenheit des beeinflussenden Elektrolyten erfordern, welches während den Verkürzungs- und Erschlaffungsphasen gegenwärtig ist.

Die Fortpflanzung eines Nervenimpulses längs eines Nerven ist nach *Mathews*[8]) einer fortschreitenden Niederschlagung und Wiederlösung der in dem Nerven vorkommenden Kolloïdteilchen zuzuschreiben; der Wechsel im physikalischen Zustande der Kolloïdteilchen, wie sie niedergeschlagen und wiedergelöst werden, konstituiere dabei den Nervenimpuls. Die Beobachtungen *Darwins*,[9]) daß die Leitung von Reizungen in gewissen Planzengeweben von solchen Veränderungen begleitet ist, begünstigen diese Ansicht.

Lebendes Gewebe ist für verschiedene Einflüsse — mechanische, thermische, elektrische und chemische — empfänglich. Aus Gründen, die wir gleich darlegen wollen, können wir unsere Aufmerksamkeit in dieser Beziehung auf die physiologischen Wirkungen der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen beschränken. Sowohl Elektrolyte als Nichtelektrolyte können physiologische Wirkungen hervorrufen. Reizungen, welche von den osmotischen Effekten konzentrierter, Nichtelektrolyt-Lösungen hervorgerufen sind, sind so wohlbekannt, daß ihre Beschreibung hier nicht nötig ist.[10]) Der Nichtelektrolyt kann mit irgend einem Zellenbestandteile eine lösliche oder eine unlösliche Verbindung bilden. *Kunkel*[11]) führt die Giftigkeit von löslichen Bariumsalzen auf ihre Fähigkeit, den Geweben SO_4 (Sulfat-Ionen) zu entziehen und Bariumsulfat niederzuschlagen, zurück.[12]) Die narkotischen Eigenschaften von Chloroform, Äther,

---

6) *Cushny,* Text-book of Pharmacology and Therapeutics, Sn. 603, 621, 2te Aufl., New York, 1901; *Kunkel,* Handbuch der Toxikologie, S. 118, Jena, 1901.

7) *Lillie,* American Journal of Physiology, XVI, S. 117, 1906.

8) *Mathews,* Science, XV, S. 497, 1902.

9) *Darwin,* citiert von Pfeffer, Physiology of Plants, Bd. III, S. 90, 2te Aufl., Oxford, 1906.

10) *Mathews,* American Journal of Physiology, XI, Sn. 458, 471, 495, 1904.

11) *Kunkel,* loc. cit., S. 115.

12) In seiner Betrachtung über die stimulisierende Wirkung von Bariumsalzen rechnet *Mathews* (American Journal of Physiology, XI, S. 467, 1904) die Möglichkeit der Bildung einer unlöslichen Verbindung (von Barium) mit einem Gewebebestandteile zu den Faktoren, welche die physiologische Wirkung von Bariumsalzen bestimmen, nicht ein. Später aber (S. 477), in der Erörterung über die stimulisierende

Aceton und anderen anästhetischen Verbindungen sind offenbar mit ihren lösenden Wirkungen an den Lipoidbestandteilen des Nerven- und Gehirn-Gewebes verknüpft.[13]) Die Reaktion zwischen einem Nichtelektrolyt und einem Zellenbestandteil könne Wärme befreien in hinreichenden Quantitäten, um die Zähigkeit von kolloïdalen Substanzen in der unmittelbaren Nachbarschaft wesentlich zu verändern; z. B. die Verbrennung von Glykogen oder ähnlichen Substanzen mittels eines oxidativen Faktors. Eins von den Resultaten der Verbrennung ist eine erhöhte Molekülzahl und eine begleitende Erhöhung des osmotischen Druckes. Nach den Berechnungen von *Zuntz*[14]) und *Bernstein*[15]) ist damit die Muskeltätigkeit erklärt, d. h. die Muskelverkürzung und Arbeit wird von dem durch Wärme- und Molekülzahlsteigerung erhöhten osmotischen Drucke verursacht; mit dem Wärme- und osmotischen Ausgleich tritt die Erschlaffung ein.

Im Allgemeinen können Nichtelektrolyte sowohl als dissociierbare Substanzen physiologisch tätig sein.

3. Die pharmakologische Wirkung organischer Verbindungen und ihrer Zersetzungs-Produkte.

Nach manchen Forschern sind die physiologischen Wirkungen von Elektrolyten an die Zahl der Ladungen gebunden, welche die durch die Dissociation des Elektrolyten erzeugten Ionen tragen,[16]) sowie an die Leichtigkeit, mit welcher diese Ionen ihre Ladungen abgeben und wieder zum Atomzustand zurückkehren.[17])

Es ist behauptet worden, daß die chemische Zusammensetzung dieser Ionen bedeutungslos ist,[18]) und daß ihre elektrische und nicht ihre chemische Natur ihre spezifischen physiologischen Wirkungen bestimme. Daß das bei unserer heutigen Kenntnis der Sache für Nichtelektrolyte nicht behauptet werden kann, ist selbstverständlich.

In seiner Diskussion über die Ursache der pharmakologischen Wirkung mancher Arzneimittel, (Amylnitrit, Chloroform, etc.), stellt *Mathews*[19]) die Theorie auf, daß die Wirkungen vieler organischer Verbindungen von ihren Ionen abhängig sind. Er sagt: „Es gibt also gute Gründe für die Annahme, daß sowohl Nitrite wie Chloroform und wahrscheinlich auch noch andere Arzneimittel leicht dissociierbar sind; daß ihre physiologische Wirkung . . . . . am stärksten in denjenigen ist, welche am leichtesten in Ionen zersetzlich sind". In dieser Beziehung muß in Betracht gezogen werden, daß viele Nichtelektrolyte sich nach langer Aufbewahrung in dissociierbare Substanzen *zersetzen*. Zum Beispiel, *reines* Chloroform, mit Silbernitratlösung geschüttelt, gibt keinen Niederschlag von Silberchlorid, weil reines Chloroform als Nichtelektrolyt keine erhebliche Dissociation

---

Wirkung von gewissen mehrwertigen Anionen (Citrat, Oxalat, etc.) sagt *Mathews*, daß „calcium precipitation in the tissues is not, therefore, the cause of the stimulating power of these ions. There is, however, a *general* parallelism of stimulating power and the insolubility of the calcium compounds of anions." Warum wird eine ähnliche Erörterung über die Unlöslichkeit von Bariumverbindungen unterlassen?

13) *Meyer*, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, XLII, S. 112, 1899; *Baum*, Ibid., S. 120.

14) *Zuntz*, Die Kraftleistung des Tierkörpers. Eine Festrede, S. 23, et seq., 1908.

15) *Bernstein*, Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie, Bd. CIX, S. 323, 1905.

16) *Loeb*, Studies in General Physiology, Chicago, 1905.

17) *Mathews*, American Journal of Physiology, X, S. 201, 1904.

18) *Mathews*, Ibid., XI, S. 249, 1904.

19) *Mathews*, American Journal of Physiology, XI, p. 249, 1904.

erleidet, wenn in Wasser gelöst. Nach längerem Aussetzen dem Licht und der Luft gegenüber wird aber Chloroform zersetzt, und liefert Chlor, Salzsäure und Kohlenstoffoxychlorid, $COCl_2$.[20]) Das so behandelte Chloroform wird, wie zu erwarten, einen Niederschlag mit Silbernitrat liefern, nicht weil das Chloroform allmählich dissociierte, wie *Mathews*[21]) behauptet, sondern weil es ein dissociierbares *Zersetzungsprodukt* geliefert hat, in diesem Falle Salzsäure. Die größere Giftigkeit alten Chloroforms ist wahrscheinlich an die Gegenwart dieser Zersetzungsprodukte gebunden, und wird nicht von einer langsamen Dissociation des reinen Produktes verursacht. Dasselbe kann von den anderen in *Mathews'* Aufsatz erwähnten Substanzen gesagt werden. Offenbar bemerkt *Mathews* hier nicht den Unterschied zwischen langsamer Dissociation einerseits, und langsamer *Zersetzung* eines Nichtelektrolytes in dissociierbare Verbindungen andererseits.

Wenn ein Element in Wasser gelöst ist, dissociiert es nicht.[22]) Eine frische Lösung reines Chlorgas in Wasser enthält keine Chlorionen. Diese (Chlorionen in wässriger Lösung) sind immer elektronegativ, nie positiv geladen.[23]) Die Behauptung *Leblancs*,[24]) daß Tellur eine Ausnahme sei, insofern als es sowohl positive und negative Ionen (ungleicher Werte) bilden kann, ist noch nicht allgemein akzeptiert.

Wenn irgend eine gelöste Substanz dissociiert wird, zerfällt sie in positive und negative Ionen, u. zw. so, daß die Summe der positiven Ladungen auf den positiven Ionen der Summe der negativen Ladungen auf den negativen Ionen gleich ist. Für jede Ladung eines Vorzeichens muß eine des entgegengesetzten Vorzeichens da sein. Das Chlor kann nicht dissociieren, weil es weder positive noch negative Ionen bilden kann; es ist aber doch keine chemisch wirkungslose Substanz, sondern zersetzt z. B. das Wasser langsam, unter Fällung von Sauerstoff in statu nascendi, welchem Umstand ($H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$) die oxidierende (und bleichende) Wirkung des Chlors zu verdanken ist. Vollkommen trockenes Chlor ist aber chemisch untätig;[25]) es greift geschmolzenes metallisches Natrium nicht an. Der stark oxidierende Effekt des Chlorgases, wie von *Mathews*[26]) beschrieben, ist nicht etwa von Chlorionen hohen Potentials abhängig, sondern ist dem im Chlorgas anwesenden Sauerstoff zuzuschreiben, was in erhöhtem Maße von der feuchten protoplasmischen Oberfläche gilt. Nach ihrer Bildung dissoziiert die Salzsäure und liefert Wasserstoff- und Chlorionen. Aber die Chlorionen stammen von der Dissociation der Salzsäure, und nicht von der Dissociation elementaren Chlors. Wenn das Element in reinem Wasser gelöst mit dem Wasser nicht reagirt, werden Ionen jenes Elementes nicht gebildet, selbt bei langem Stehenlassen.

Unter gewissen Umständen können unendlich kleine Mengen von *Gasen ionisiert* werden, u. zw. unter Bildung von entgegengesetzt geladenen Ionen, welche den Ionen in Lösungen nicht ähnlich sind.

---

20) *Holleman,* Textbook of Organic Chemistry, p. 172, I. Aufl., New York. 1903.

21) *Mathews,* American Journal of Physiology, XI, S. 247, 1904.

22) „Ausgenommen wenn ein Element im reinen Zustande mit dem Wasser reagiert, leitet es, wenn in Wasser gelöst, den Strom nicht." Morgan, *The Elements of Physical Chemistry*, S. 187, 4te Aufl., New York, 1008.

23) „. . . . das Vorzeichen der von einem Elemente übergeführten Elektrizität ist immer dasselbe." Morgan, *loc. cit.,* S. 186.

24) *Leblanc,* Zeitschrift für Elektrochemie, XI, S. 813, 1905.

25) *Wanklyn,* Chemical News, XX, S. 271, 1869.

26) *Mathews,* loc. cit., S. 247.

„Das Wort „Ion" ist in der Fachliteratur allgemein adoptiert worden. Beim Gebrauche dieses Wortes wird keine Voraussetzung gemacht, daß die Ionen in Gasen dieselben sind wie die entsprechenden Ionen in der Elektrolyse von Lösungen."[27]) „Röntgenstrahlen sind im stande, sehr lange Strecken durch Gase zu gehen, und ionisieren sie dabei das Gas, indem sie die Moleküle in positive und negative Ionen spalten; die Zahl der so gespaltenen Moleküle ist jedoch ein überaus kleiner Bruchteil, nämlich weniger als ein Billiontel der Molekülzahl des Gases selbst bei starken Strahlen."[28])

Bei gewöhnlichen Temperaturen und Drucken ist nur ein kleiner Teil[29]) (gewöhnlich weniger als ein Tausendstel) des Rauminhalts eines Gases von den anwesenden Molekülen tatsächlich erfüllt; der größere Teil des Volumens ist der freie Raum, durch welchen die Moleküle sich bewegen. Es folgt hieraus, daß ein gegebenes Volumen von Gas, durch welches Röntgenstrahlen dringen, sehr wenig ionisierte Materie enthalten kann. Selbst in dem Falle der Ionisierung eines Gases durch reines Radium wird nur etwa ein Molekül Gas in Hundert Million Molekülen pro Sekunde angegriffen.[30]) Ferner, wenn ein Gas auf ein lebendes Gewebe zu wirken vermag, wird es wahrscheinlich in der an der Oberfläche vorhandenen Salzlösung gelöst, oder reagiert mit derselben, ehe es seine physiologische Wirkung ausübt, und wir haben es dann in Wirklichkeit mit einem Gase in Lösung oder mit seinen Reaktionsprodukten zu tun. Der Ursprung der *Mathews*'schen[31]) positiven Chlorionen hohen Potentials, welche im Chlorgas vorhanden sein sollen, ist uns nicht verständlich.

Daß jede chemische Reaktion nur zwischen den Ionen vorgeht, ist noch nicht bewiesen worden; wir können wohl manche Reaktionen als molekulare ansehen. „Die Annahme, daß Reaktionen in wässriger Lösung nur zwischen Ionen stattfinden, ist wohl von den meisten physikalischen Chemikern nie adoptiert worden, und in der Tat beweisen die Experimente *Kahlenbergs*, daß sie den praktischen Beobachtungen direkt entgegengesetzt ist."[32]) Die Folgerung *Mathews'*, daß Substanzen physiologisch nur tätig sind, wenn sie in dissociiertem Zustande vorkommen, und daß ihre chemische Zusammensetzung dabei ohne Wichtigkeit sei, ferner seine Erweiterung dieser Prinzipien zu einer Erklärung der Wirkung von Nichtelektrolyten scheinen ungerechtfertigt zu sein, wenn man das zur Unterstützung der Theorie herangezogene Beweismaterial (resp. den Mangel an solchem) betrachtet.[33]) Wie ließen sich im Sinne dieser Theorie die spezifischen Wirkungen von Substanzen erklären?

In einer neueren Arbeit[34]) über die Einflüsse von Ionen auf Enzymwirkung ist bewiesen worden, daß Lösungen, welche gleiche oder äquivalente Konzentrationen verschiedener Ionen enthalten, nicht dieselben biochemischen Eigenschaften besitzen.

---

[27]) *Rutherford*, Radioactivity, S. 32, 2te Aufl., Cambridge, 1905.

[28]) *Thomson*, Electricity and Matter, S. 63, 137, New York, 1904.

[29]) *Nernst*, Theoretische Chemie, S. 219, 418, 4te Aufl., Stuttgart, 1903; *Winkelmann*, Handbuch der Physik, Bd. I, S. 521, 1te Aufl., Breslau, 1891 und Bd. I, S. 1264, 1276, 2te Aufl., Leipzig, 1908.

[30]) *Rutherford*, loc. cit., S. 55.

[31]) *Mathews*, loc. cit., S. 247.

[32]) *Lewis*, Journal of the American Chemical Society, XXVIII, S. 903, 1906.

[33]) *Mathews* findet es schwierig, die Wirkungen von Ammoniumsalzen auf Grund seiner Theorie zu erklären. In einer kürzlichen Abhandlung (American Journal of Physiology, XVIII, S. 63, 1907) sagt er: „that certain pharmacological effects and presumably the characteristic stimulating action of ammonium salts run parallel with the amount of dissociated ammonium hydrate present in the solution and formed by hydrolytic dissociation!"

[34]) *Berg and Gies*, Journal of Biological Chemistry, I, S. 489, 1907.

Der Einfluß irgend eines Ions in der Abwesenheit anderer ist aus dem Grunde noch nicht studiert worden, weil Lösungen, die nur *eine* Art Ionen enthalten, noch nicht hergestellt geworden sind. Durch Vergleichung der physiologischen Eigenschaften zweier Lösungen, welche ein Ion gemeinschaftlich enthalten, ist es möglich, Resultate zu erlangen, welche für das gemeinsame Ion wohl annähernd richtig sind; ganz genau sind sie wahrscheinlich wegen der durch die Anwesenheit anderer Ionen entstehenden Komplikationen nicht.

4. Geht der physiologischen Wirkung eines Ions eine Übertragung von Ionenladungen voraus?

Zu den vielen Problemen, welche während der letzten Jahre die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gelenkt haben, gehört die Erklärung der physiologischen Tätigkeit der Ionen. Daß Elektrolyte spezifische Wirkungen ausüben können, welche, unabhängig von ihrem elektrischen Zustande, auf ihre chemische Zusammensetzung zurückzuführen sind, ist seit langer Zeit bekannt. Ionen (verschiedenartiger Substanzen) derselben Werte (Valenzen) sind sicherlich nicht ähnlich.

Untersuchungen sind unternommen worden, um zu zeigen, daß die physiologischen und physiko-chemischen Eigenschaften der Ionen in funktioneller Beziehung stehen. Nehmen wir an, daß eine solche Beziehung besteht, so kommen wir zu dem Problem, welche von diesen physiko-chemischen Eigenschaften die bestimmenden Faktoren seien. Nach *Mathews*,[35]) gibt es einen Zusammenhang zwischen Lösungstension, Atomvolumen, und physiologischer Wirkung der Elemente. Es wird später gezeigt werden, daß der Beweis von der Abhängigkeit der physiologischen Wirkung vom Atomvolumen, wie *Mathews* ihn dargeboten hat, nicht richtig ist. In derselben Abhandlung (S. 317) schlägt *Mathews* eine Erklärung der Mechanik physiologischer Wirkung vor. Er sagt:

„Das positive Ion (Natrium) mit seiner ungesättigten Affinität kommt mit einem protoplasmischen Moleküle oder einem kolloïdalen Teilchen, welches an irgend einem Punkte negativ geladen ist, in Berührung. Hat es nun eine größere Anziehungskraft für die Ladung als das Protoplasma, so wird es sie wegstehlen und sofort ein Atom (Natrium) werden.

„Wenn das protoplasmische Teilchen seine Ladung verliert, verändert sich seine chemische oder physikalische Gestalt. Wenn die Ladung von der Oberfläche eines kolloïdalen Teilchens kommt, wird eine Verminderung der Oberfläche stattfinden unter Herbeiführung von Bewegungen innerhalb des Protoplasmas, welche von einer Veränderung im Aggregatzustande verursacht werden.“

Seine Theorie ist also, daß ein Ion, welches mit einem kolloïdalen Teilchen in Berührung kommt, einen elektrischen Wechsel herbeiführt; das Ion verliert seine Ladung und kehrt zum Atomzustande zurück, während das kolloïdale Teilchen eine Ladung bekommt, was innerhalb des Teilchens physikalische und chemische Änderungen hervorruft.[36])

Um den Verkehr zwischen einem Ion und einem kolloïdalen Teilchen lebenden Protoplasmas zu verstehen, d. h., wenn wir definitiv wissen wollen, was für Energie-

---

35) *Mathews*, American Journal of Physiology, X, S. 290, 1904.

36) Eine etwas ähnliche Theorie der Ursache von protoplasmischer Bewegung ist von *Robertson* aufgestellt worden. Quarterly Journal of Experimental Physiology, II, S. 302, 1909.

und Materieumwandlungen stattfinden, und wann ein Ion seine physiologische Wirkung auf ein protoplasmisches Teilchen ausübt, müssen wir erst die Natur und den Bau der Ionen und kolloïdalen Teilchen bis ins Eingehendste verstehen. Selbst ein oberflächliches Studium der Ionen und kolloïdalen Teilchen offenbart die Tatsache, daß sie äußerst komplexe Systeme oder große Aggregate kleiner Teilchen sind. Dieses macht die Zahl möglicher Austausche zwischen zwei solchen Komplexen so groß, daß keine einzelne Möglichkeit als eine Wahrscheinlichkeit betrachtet werden kann, bevor nicht genügende experimentelle Beweise eine solche Annahme rechtfertigen.

Es ist einer von den Zwecken dieser Abhandlung zu zeigen, daß gewisse Theorien über die physiologische Wirkung der Ionen unzuverlässige Grundlagen haben, weil die ultimate Konstitution der Ionen (in Lösung) stets ein Problem experimenteller Physik ist, und die Theorien, welche zur Erklärung der Eigenschaften kolloïdaler Lösungen aufgestellt worden sind, zum Teil sich widersprechen. Einige von den wichtigeren Theorien über kolloïdale Lösungen und die Punkte, in denen sie auseinandergehen, werden wir in etwas ausführlicherer Weise betrachten; der Rest des Problems, der Zusammenhang zwischen der Konstitution des Ions und seiner physiologischen Wirkung, muß für die Zukunft zurückgestellt werden.

5. Neuere Theorien über die letzte Konstitution der Materie.

Ein Wort sei zur Erläuterung der ultimaten Konstitution der Ionen und Atome erlaubt, da diese Begriffe zu unseren fundamentalen Arbeitseinheiten gehören. Das Atom, oder die chemische Einheit der Materie, wird jetzt allgemein für ein aus sehr vielen kleinen Teilchen (Elektronen) bestehendes komplexes System gehalten.

„Das Elektron oder Korpuskel ist der Körper kleinster Masse, den die Wissenschaft bis jetzt kennt. Es ist negativ geladen."[37]) *„Ein Atom ist kein großes Ding, aber wenn es wirklich aus Elektronen besteht, so müssen die Räume zwischen denselben, mit ihrer Größe verglichen, enorm sein. Wenn ein Elektron von einer Kugel von 1 Zoll Durchmesser dargestellt wird, ist der Durchmesser eines Atoms der Materie anderthalb Meilen."*[38])

„Es liegt ein großer Reiz in der Annahme, daß die Elektronen das fundamentale Substratum, aus dem alle Materie besteht, konstituieren; daß eine Gruppe von z. B. 700 Elektronen — 350 positiven und 350 negativen — sich in einem Zustande heftiger Bewegung so ineinander geflochten und geschlossen haben, daß sie unter dem Einfluß ihres centrifugalen Beharrungsvermögens und ihrer elektrischen Kräfte eine stabile Konfiguration erzeugen, die ein Wasserstoffatom darstellt; daß 16 mal so viele in anderer stabiler Gruppierung ein Sauerstoffatom konstituieren; daß etwa 16000 ein Natriumatom, circa 100000 ein Bariumatom und 160000 ein Radiumatom ausmachen."

„Der Hauptmangel in der elektrischen Theorie der Materie der Gegenwart ist, daß das **positive** *Elektron, wenn es existiert, von dem Rest des Atoms noch nicht isoliert worden ist. Abgesondert von einer kleineren Masse als das Wasserstoffatom darstellt, ist es noch nie gefunden worden, wohingegen das negative Elektron beständig, frei und allein angetroffen wird, da seine Masse nur wenig mehr als der tausendste Teil eines Wasserstoffatoms ist."*

---

[37]) *Rutherford,* loc. cit., S. 56.

[38]) *Lodge,* Annual Report, Smithsonian Institution, S. 218, Abt. I, 1903.

„Solange ein positives Elektron nicht in ähnlicher Weise isoliert werden kann, muß die Hypothese, daß ein Atom wirklich ausschließlich aus Elektrizität zusammengesetzt sei, d. h. von je gleichen Quantitäten positiver und negativer Elektrizität, angeordnet in gewissen Gruppen von kleinen Körpern, deren jeder nur eine conzentrierte elektrische Ladung von bekannter Größe repräsentiert, eine Hypothese bleiben.“ [39])

Aber wer weiß, wann das positive Elektron zum Verdruß derjenigen, welche Theorien von nur negativen Elektronen konstruiert haben, isoliert werden wird? Nach *Thomson* [40]) sind die positiven Elektronen schon entdeckt worden, doch ist *Rutherford* [41]) der Meinung, daß der Beweis für die Existenz des positiven Elektrons noch nicht endgültig ist. Doch haben schon manche andere Forscher [42]) Resultate erlangt, welche am besten auf der Basis, daß positive Elektronen, den negativen ähnlich, existieren, zu erklären sind. Angesichts der Tatsache, daß diese Forschungen das bereits vorhandene Beweismaterial kräftig unterstützen, ist es ratsam, die heutigen Ungewißheiten der experimentellen Physik über die biologische Theorie so weit als möglich auszuschließen.

Eine von den eigentümlichen Resultaten neuerer physikalischer Forschungen ist die Schlußfolgerung, daß das *materielle* Atom aus rein *nicht-materiellen* Teilen bestehen könne.

„Die Wichtigkeit dieser Folgerungen liegt in der Tatsache, daß eine in Bewegung befindliche elektrische Ladung (ein Elektron), ganz unabhängig von irgend einem materiellen Kerne, vermöge seiner Bewegung eine scheinbare Masse besitzt, und daß diese Masse eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Wir werden später auch sehen, daß die scheinbare Masse der Teilchen, welche den Kathodenstrom konstitutieren, mit deren Ladung erklärt werden kann ohne die Notwendigkeit der Annahme eines materiellen Körpers, auf dem die Ladung verbreitet wäre. Dies hat zu der Auffassung geführt, daß alle Masse elektrischen Ursprungs sein könne, und nur in Bewegung befindlicher Elektrizität zuzuschreiben sei.“ [43])

„Nach dieser Ansicht der Konstitution der Materie würde ein Teil der Masse eines Körpers die Masse des Äthers sein, welcher von den zwischen den positiv- und negativ-elektrischen Konstituenten durch das Atom gehenden Faraday-Röhren mitgerissen wird. Die Ansicht, welche ich Ihnen vorlegen möchte, ist, daß nicht bloß ein Teil der Masse eines Körpers auf diese Weise entsteht, sondern daß die **ganze** *Masse irgend eines Körpers gerade die Masse des den Körper umgebenden Äthers, welcher von den mit den Atomen des Körpers associierten Faraday-Röhren mitgetragen wird, ausmacht. Ja, daß alle Masse Äthermasse ist, alles Momentum Momentum des Äthers, und alle kinetische Energie, kinetische Energie des Äthers. Diese Ansicht, sollte man meinen, erfordert, daß die Dichte des Äthers unermesslich größer als die irgend einer bekannten Substanz sei.“* [44])

39) *Lodge,* loc. cit., S. 220.

40) *Thomson,* Address of the President of the British Association for the Advancemeet of Science, Winnipeg, 1909; Science, Neue Folge, XXX, S. 265, 1909;

41) *Rutherford,* Address of the President of the Mathematical and Physical Section, British Association for the Advancement of Science, Winnipeg, 1909; Science, Neue Folge, XXX, S. 299, 1909.

42) *Becquerel.* Compt. Rendus Acad. Sc., Bd. CXLVI, S. 683 und 1308, 1908; *Wood,* Phil. Mag., (6. Folge), Bd. XV, S. 274, 1908.

43) *Rutherford,* Radioactivity, S. 71, 2te Aufl., Cambridge 1905.

44) *Thomson,* Electricity and Matter, S. 50, New York, 1904.

Bis vor kurzem haben die Physiker[45]) den Äther als eine Substanz (?) oder ein Medium äußerster Dünnheit betrachtet, so leicht, daß eine Ätherkugel so groß wie die Erde nicht viel über tausend Kilo wiege. Aber nach der neuen Theorie der Konstitution der Materie ist der Äther ungefähr 2000 Millionen mal so dicht als Blei.[46])

Die genaue Natur des alles durchdringenden Äthers ist noch unbekannt, aber selbstverständlich kann er nicht gleichzeitig die leichteste und schwerste Substanz sein. Ob die heutige Elektron-Theorie der Materie von den Resultaten zukünftiger Forschungen unmodifiziert bleiben wird, ist hier eine Frage von geringer Wichtigkeit. Es genügt die Bemerkung, daß offenbarlich die Theorie der physiologischen Wirkung der Ionen, wie von *Mathews*[47]) entwickelt, so stark auf der neuen Theorie der Materie fußt, daß eine Modifikation der letzteren eine entsprechende Modifikation der ersteren erfordern würde.

Das Atom besteht also den laufenden Ansichten nach aus einer großen Zahl elektrischer Ladungen oder Elektronen oder Korpuskeln. Ein Elektron ist nicht Materie, es ist Äther und ist nur in seinem Zustande von dem umgebenden Äther unterschieden.

Ein Ion in Lösung ist ein geladenes Atom oder Atomgruppe. Ein einwertiges positives Ion ist ein Atom (oder Atomgruppe) minus ein negatives Elektron, ein dreiwertiges negatives Ion ist ein Atom (oder Atomgruppe) plus drei negative Elektronen. Positive Elektronen sind noch nicht entdeckt worden, nach der alten Ansicht der neuen Theorie. Eine positive Ladung ist der Abwesenheit negativer Elektronen, eine negative Ladung ist der Anwesenheit eines Überschusses negativer Elektronen zuzuschreiben. Im Allgemeinen sind die Ionen der Metalle positiv, nicht-metallische Ionen aber negativ geladen. Kolloïdale Teilchen sind große Aggregate oder Atomgruppen; mehrere Tausend Atome konstituieren (gewöhnlich) ein einziges kolloïdales Teilchen.

Wenn ein Natrium-Ion, welches vermutlich aus 16000 in rascher Bewegung befindlichen Elektronen besteht, einem kolloïdalen protoplasmischen Teilchen (etwa in einer Nerven- oder Muskelfaser) näher kommt, welches Teilchen aus mehreren Tausend Atomen besteht, deren jedes wieder aus mehreren Tausend Elektronen zusammengesetzt ist, und *ein* Elektron geht von dem kolloïdalen Teilchen auf das Natrium-Ion über, welches dann ein Natrium-Atom wird, so werden die Elektrizitäts-Übertragungen und ihre Resultate interessant.[48])

6. Die physiologische Wirkung eines Ions wird großenteils von seinen chemischen Eigenschaften bestimmt.

Nehmen wir an, daß die physiologische Wirkung eines Ions der Überführung von Elektronen oder elektrischen Ladungen an oder von den das lebende Gewebe bildenden kolloïdalen Teilchen zuzuschreiben ist, gibt es dann irgend welche Notwendigkeit, die Konstitution der Materie, der Ionen und Elektronen in minutiöser Weise zu studieren? War nicht die Wissenschaft der Chemie entwickelt während einer Zeit, in welcher die Struktur des Atoms und die Natur der chemischen Affinität unbekannt waren? Das war

45) *Winkelmann,* Handbuch der Physik, VI, S. 1139, 2te Aufl., 1906.

46) *Thomson,* Science, Neue Folge, XXX, S. 269, 1909, auch *Lodge,* Science, Neue Folge, XXVI, S. 483, 1907.

47) *Mathews,* American Journal of Physiology, X, S. 317, 1904.

48) *Mathews,* Ibid, X, S. 317, 1904.

ganz möglich, weil bis jetzt die chemische Theorie keine Annahme über die Struktur des Atoms etc., gemacht hat. Aber wenn von uns verlangt wird zu glauben, daß die physiologischen Eigenschaften des Bariumatoms z. B., das aus über 96000 Elektronen bestehe, von der An- oder Abwesenheit zweier dieser und der Leichtigkeit, mit welcher diese zwei Elektronen sich von den Überbleibenden scheiden, abhänge, oder daß die physiologischen Eigenschaften des Calciumatoms, das aus über 28000 Elektronen bestehe, denen des Bariums ähnlich sein müssen, weil diese beiden Atome bei Verlust zweier Elektronen positiv geladene zweiwertige Ionen werden, so wird eine Kenntnis der Struktur des Atoms sehr wünschenswert. Physikalisch und chemisch sind die Atome verschiedener Elemente verschieden. In Ausdrücken der neuen Theorie der Konstitution der Materie werden diese Verschiedenheiten durch die Verschiedenheiten in den Zahlen der Elektronen im Atome und ihre relativen Stellungen und Bewegungen erklärt. So ist Barium von Calcium verschieden, weil ein Atom des ersteren aus über 96000 Elektronen besteht, und ein Atom des letzteren Elements deren 28000 enthält. Die Atomgewichte des Nickels und Kobalts (58.68 resp. 58.97) liegen einander ganz besonders nahe, ihre Atome unterscheiden sich daher um eine relativ kleine Zahl Elektronen, doch sind sie nichtsdestoweniger zwei distinkte und separate Elemente.

Wenn nach *Mathews*[49]) ein positiv geladenes Natrium-Ion sich einem negativ geladenen protoplasmischen Kolloïdalteilchen nähert, geht ein Elektron (oder Einheit der negativen Elektrizität) von dem Teilchen zum Ion über, welches ein elektrisch neutrales Natriumatom wird, wobei der physiologische Effekt des Natrium-Ions und seine Umwandlung zum Atomzustande zu gleicher oder nahezu gleicher Zeit stattfindet. Nehmen wir an, daß ein anderes ähnliches Kolloïdalteilchen von einem Caesium-Ion in ähnlicher Weise beeinflußt wird. Die zwei Kolloïdalteilchen sind einander gleich, sie haben sich von gleichen elektrischen Ladungen getrennt, aber die Leichtigkeit, mit welcher das Natrium-Ion (oder System von 16000 Elektronen) diese Ladung erlangt hat, ist ungleich der Leichtigkeit, mit welcher das Caesium-Ion eine ähnliche Ladung bekam, und ist diese Ungleichheit einer von den Faktoren, welche das Natrium von dem Caesium physiologisch differenziert. Aber warum sollen diese zwei Ionen ungleiche Affinitäten für dieselben Dinge haben? Die Antwort ist uns klar: Weil der erste Prozeß in der Anwesenheit von 16000 Elektronen, der zweite aber in der Anwesenheit von 93000 Elektronen stattfindet, und dieser Unterschied ist mit Grund für die Ungleichheit der Affinität zur elektrischen Ladung. Aber nach *Mathews* sind diese Verschiedenheiten ohne Bedeutung. Die physiologische Wirkung dieser komplizierten Systeme von viel Tausenden sich bewegenden physikalisch identischen Teilen wird nach *Mathews* nicht von der Zahl und den Zuständen dieser Teile bestimmt, weil 50000 mehr oder weniger keinen physiologischen Unterschied machen (obschon sie doch einen physikalischen und chemischen machen), sondern von der An- oder Abwesenheit sehr weniger! Das Caesiumatom (93000 Elektronen) und das Natriumatom (16000 Elektronen) sollen physiologisch gleich sein, weil beide durch Verlust *eines* Elektrons einwertige positive Ionen werden können; das Bariumatom (96000 Elektronen) unterscheidet sich physiologisch von dem Natriumatom, nicht weil es 80000 Elektronen mehr enthält, sondern weil es durch Verlust zweier Elektronen[50]) ein zweiwertiges positives Ion werden kann.

---

[49]) *Mathews*, Ibid., X, S. 317, 1904.

[50]) Atome mit einer Wertigkeit höher als 8 sind noch nicht bekannt; also kann kein bekanntes Atom mehr als 8 Elektronen annehmen oder abgeben.

Wenn zugegeben würde, daß die Leichtigkeit, mit welcher ein Ion eine Ladung annimmt oder abgibt, von der Zahl der Ladungen oder Elektronen, aus denen das Ion besteht, beeinflußt wird, folgte, daß die chemische Natur irgend eines Ions in seiner physiologischen Wirkung ein wichtiger Faktor ist.

Wir nehmen hier an, daß die Elektronentheorie richtig ist, daß die Eigenschaften eines Atoms oder Ions von der Zahl der Elektronen, welche es konstituieren, bestimmt wird etc. und daß die Wirkung eines Ions an einem Kolloïdalteilchen nach der von *Mathews* beschriebenen Weise vor sich geht. Diese Theorie der physiologischen Wirkung mag in der Zukunft bestätigt werden, gegenwärtig ist sie, unserer Meinung nach, noch sehr bedenklich.

7. Die Beziehung zwischen Lösungstension und physiologischer Wirkung.

Verschiedene Ionen (oder geladene Atome) haben ungleiche Affinitäten für Ladungen entgegengesetzter Vorzeichen. So hat das positive Natrium-Ion eine schwache Affinität für eine negative Ladung. Seine Affinität für seine positive Ladung ist sehr stark (der Ausdruck positive Ladung im älteren Sinne angewendet). Man sagt, es habe eine hohe Lösungstension. Das Sulfat-Ion (SO_4) hat ähnlicherweise eine hohe Lösungstension, weil es sich von seinen negativen Ladungen schwierig abscheidet. Atome (oder Atomgruppen), welche eine starke Tendenz, elektrische Ladungen anzunehmen und zu behalten, haben, und welche vom Atom- zum Ionzustande übergehen, haben angeblich hohe Lösungstensionen, z. B. Natrium und Kalium. Atome (oder Atomgruppen), welche eine starke Tendenz, vom Ion- zum Atomzustande überzugehen, haben und sich von ihren elektrischen Ladungen mit Leichtigkeit abtrennen, haben angeblich niedere Lösungstensionen, wofür die schweren Metalle und die Halogene Beispiele sind.

Um ein anorganisches Salz mit dem Inhalt einer Zelle in enge Berührung zu bringen, muß das Salz in Lösung sein, und im Allgemeinen wird sich ein Teil des Salzes dissociieren (oder ionisieren). Nach der Theorie von *Mathews* ist es das Ion (und nicht das Atom), welches die physiologische Tätigkeit erregt, und zwar durch seine Annahme oder Abgabe einer elektrischen Ladung und nachfolgenden Übergang zum Atomzustande. Es folgt ganz natürlich, daß jene Ionen, welche diese Umwandlung leicht vollziehen können, oder welche niedere Lösungstensionen haben, am höchsten physiologisch tätig sind, während jene Ionen, welche zum Atomzustande nicht leicht übergehen, d. i. die mit hohen Lösungstensionen, physiologisch wirkungslos sind. Also ist das Blei-Ion giftig, weil es zwei negative Ladungen leicht annimmt und ein Bleiatom wird; es hat eine niedere Lösungstension. Das Natrium-Ion hat eine starke Tendenz, im Ionzustande zu verbleiben, es ist relativ wirkungslos. Nach der Theorie findet die physiologische Wirkung während der Umwandlung vom Ion- zum Atomzustande statt und die chemische Natur des Atoms ist von weniger Wichtigkeit. Aber das so gebildete Atom kann sich in manchen Fällen mit etwas im Kolloïdalteilchen verbinden, um eine unlösliche Verbindung zu bilden, während in anderen Fällen eine lösliche Verbindung gebildet werden mag. Letzteres würde mittels seiner Ionisierung die osmotischen Zustände beeinflussen können und Wasserströmungen (oder Gewebeflüssigkeiten) würden von Regionen niederer zu Regionen höherer molekularen Konzentration hinfließen etc. Die Eigenschaften der Verbindung und die physiko-chemische Reaktion, die seiner Bildung folgen, würden von der Art des Ions abhängen. Die physiologische Wirkung des Ions wird also (wenigstens zum Teil) durch die Reihe

physiko-chemischer Begebenheiten, welche dem Eintritt des neugebildeten Atoms in neue Verbindungen folgen, bedingt.

So reagiert z. B das positive Ion A mit dem negativen Ion B (ein Gewebebestandteil), um C zu bilden. Was jetzt geschieht, hängt (zum Teil) von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit von C ab. Ist C unlöslich, so kann die physiologische Wirkung von A und B der Gegenwart von C-Teilchen im Protoplasma zugeschrieben werden, was seine normale Aktivität mechanisch verzögern würde; doch könnten auch die folgenden Ursachen in Frage kommen: die temporäre Veränderung des osmotischen Druckes, verursacht durch die Entfernung von Ionen A und B aus der Lösung; die Wanderung der anderen Ionen oder Moleküle (Nichtelektrolyten) zu diesem Orte niederen osmotischen Drucks; die Bildungswärme von C und subsequente Änderungen der Zähigkeit des Protoplasmas etc. Wenn C löslich ist, wird seine Wirkung davon abhängen, ob C ein Elektrolyt oder Nichtelektrolyt ist. Es sind hier dieselben Veränderungs-Möglichkeiten für die osmotischen Verhältnisse vorhanden, wie sie Dissociierungsänderungen etc. folgen.

Diese und ähnliche Änderungen sind wahrscheinlich die physikalisch-chemische Basis der physiologischen Wirkung. Aber da diese mit der chemischen Natur des Atoms verbunden sind, sind wir nicht überzeugt, daß, wie *Mathews*[51]) behauptet, die chemische Zusammensetzung eines Ions keine physiologische Bedeutung habe. Ist es zweckmäßig anzunehmen, daß alle diese Änderungen in der Zeit, wo sich das Ion in ein Atom umwandelt, stattfinden? Wahrscheinlich gehen sie sowohl vor wie nach dem elektrischen Wechsel gleichzeitig vor.

Angenommen, die von *Mathews* beschriebene Beziehung zwischen der Lösungstension eines Ions und seiner physiologischen Wirkung sei bewiesen, ist dann diese Beziehung ein Argument zu gunsten der Theorie, daß das Ion und seine Ladung und nicht das Atom physiologisch tätig sei? Diese Beziehung, *wenn* sie wahr wäre, bestände unabhängig davon, ob die physiologische Änderung von der physikalisch-chemischen Wirkung des Atoms (oder der Atomgruppe) oder von der elektrischen Wirkung des Ions herbeigeführt wird. Nehmen wir an, daß die chemische Wirkung des Atoms und nicht die elektrische des Ions die physiologische Änderung erregt. Sind die Ionen inaktiv, so gehen diejenigen, welche eine starke Affinität für ihre Ladungen oder hohe Lösungstension haben, schwierig in aktive Atome über und bleiben indifferent. Das Gegenteil ist für Ionen niederer Lösungstension gültig. Selbstverständlich kann eine Beziehung, welche zutrifft, ob nun das Ion oder das Atom der aktive Faktor ist, nicht als Argument zu gunsten eines von den beiden Fällen gebraucht werden.

Pond[52]) ist neuerlich auf grund seines Studiums der Lösungstension als Faktor in der Lipolyse zu dem Schluß gekommen, daß in diesem Zusammenhang die Evidenz, welche *Mathews* zur Unterstützung seiner Ansicht vorbringt, nicht genügend ist. In The Journal of Biological Chemistry V, S. 454, et. seq., 1909 beantwortet *Mathews* die Kritik von *Pond*.

[51]) *Mathews,* American Journal of Physiologie, XI, S. 249, 1904.
[52]) *Pond,* American Journal of Physiologie, XIX, S. 258, 1907.

8. Die Beziehung zwischen Atomvolumen und physiologischer Wirkung.

Nach *Mathews*[53]) gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Atomvolum[54]) eines metallischen Elements und seiner physiologischen Wirkung. Daß der Zusammenhang kein offenbarer ist, sieht *Mathews* ein. Er sagt:[55]) „Table VII (a table of the mettalic elements arranged according to their atomic volumes) shows that absolute atomic volume is not an important factor in determining poisonous action, as mercury has an atomic volume greater than magnesium. *If we take the specific gravity of equivalent portions of the elements* (d. i. das spezifische Gewicht eines Elements mit seiner Valenz dividiert), we obtain a much closer parallelism, but one in which many exceptions occur.“[56])

Da dieses der Fall war, leitete *Mathews* eine genauere Beziehung zwischen giftiger Tätigkeit, Atomgewicht und Atomvolumen ab. Er sagt:[57])

„A more accurate relationship between poisonous action, atomic weight, and atomic volume is the following: *The poisonous action of any metal varies directly with its equivalent weight and inversely with its atomic volume.* This may be seen from Table VIII“ etc.

Tabelle VIII.[58])

Äquivalente Gewichte dividiert durch Atomvolumen.

Element.	Äquivalentes Gewicht. Atomvolumen.	Element.	Äquivalentes Gewicht. Atomvolumen.
Li	7/12	Mn	3.8
K	39/45	Fe	3.9
Ca	20/25	Co	4.2
Mg	6/7	Ni	4.3
Na	43.5/11	Cd	4.3
Sr	43.5/35	Cu	4.4
Rb	1.5	Pb	5.8
Al	9/11	Au	6.5
Ba	1.8	Hg	6.3
Cs	1.87	Ag	10.8

Äquivalente spezifische Gewichte der metallischen Elemente.

Element.	Spezifisches Gewicht.	Valenz.	Spez. Gew. Valenz.	Element.	Spezifisches Gewicht.	Valenz.	Spez. Gew. Valenz.
Li	0.59	1	0.59	Mn	8.00	2	4.0
K	0.87	1	0.87	Fe	7.84	2	3.9
Ca	1.58	2	0.79	Co	8.9	2	4.4
Mg	1.75	2	0.87	Ni	8.9	2	4.4
Na	0.97	1	0.97	Cd	8.6	2	4.3
Sr	2.5	2	1.25	Cu	8.94	2	4.5
Rb	1.52	1	1.52	Pb	11.25	2	5.6
Al	2.65	3	0.88	Au	19.26	3	6.4
Ba	3.75	2	1.87	Hg	13.6	2	6.8
Cs	1.85	1	1.85	Ag	10.5	1	10.5

[53]) *Mathews,* Ibid., X, S. 311, 1904.

[54]) „Das Atomvolum eines Elements ist das Atomgewicht mit dem spezifischen Gewichte, oder Dichte

Wenn die Zahlen in der Tabelle äquivalenter spezifischer Gewichte mit denen in Tabelle VIII von *Mathews* verglichen werden, wird sofort offenbar, daß für irgend ein Element $\frac{\text{spezifisches Gewicht}}{\text{Valenz}}$ numerisch gleich $\frac{\text{äquivalent Gewicht}}{\text{Atomvolumen}}$ ist. Warum dem so sein muß, erhellt aus Folgendem:

$$\text{Atomvolumen} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{spezifisches Gewicht}} \qquad \text{Äquivalentes Gewicht} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}$$

$$\text{Folglich:} \quad \frac{\text{Äquivalentes Gewicht}}{\text{Atomvolumen}} = \frac{\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}}{\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Spezifisches Gewicht}}} = \frac{\text{Spezifisches Gewicht}}{\text{Valenz}} =$$

= äquivalent spezifisches Gewicht.

Nach *Mathews* zeigt die durch Berechnung der spezifischen Gewichte äquivalenter Elementteile erlangte Reihe keine genaue Beziehung zwischen diesem Quotient, d. i. $\frac{\text{Spezifisches Gewicht}}{\text{Valenz}}$, und der Giftigkeit; viele Ausnahmen kämen vor. Aber die in Tabelle VIII durch Dividierung der Äquivalent-Gewichte der metallischen Elemente durch ihr entsprechendes Atomvolumen erhaltenen Zahlen weisen auf eine genauere Verwandschaft zwischen Giftigkeit, Atomgewicht und Atomvolum hin. Da die zwei Bruchteile numerisch einander gleich sind, sind die zwei Zahlenreihen identisch, und eine Zahlenreihe, welche auf Seite 312 verworfen wird, weil sie so viele Ausnahmen enthält, erscheint unter einem anderen Titel auf der nächsten Seite als Tabelle VIII wieder, und hier zeigt sie eine genauere Verwandschaft zwischen Giftigkeit, Atomgewicht etc.

Da *Mathews'* Schlußfolgerung, daß diese Verwandschaft existiert, auf diesen Zahlen basiert, ist es evident, daß die von dem Forscher auf Seiten 312 und 313 gegebenen Zahlen die Verwandschaft nicht beweisen.

9. Die Natur der kolloïdalen Lösungen.

Substanzen wie Gelatine, Eiereiweiß, Glykogen u. s. w. werden Kolloïde genannt. Wenn solche Substanzen in kleinen Mengen in Wasser gelöst werden, so ist die erhaltene kolloïdale Lösung viel zäher als das Lösungsmittel. Der Inhalt der typischen Zelle ist teilweise in einem solchen Zustande kolloïdaler Lösung. Die typische Zellenmasse besteht hauptsächlich aus einer kolloïdalen Lösung von Eiweißkörpern und anderen Nichtelektrolyten in Wasser.

Die Beobachtungen von *Zsigmondy*,[59]) *Raehlman*[60]) und anderen Forschern haben gezeigt, daß kolloïdale Lösungen Suspensionen von Teilchen verschiedener

---

des Elements im festen Zustande, dividiert." *Jones*, Elements of Physical Chemistry, 3. Aufl., S. 28, 1907, New-York.

[55]) *Mathews*, loc. cit., S. 312.

[56]) Kursivschrift von uns.

[57]) *Mathews*, loc. cit., S. 312.

[59]) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena, (1905).

[60]) *Raehlman*, Berliner klinische Wochenschrift, XLI, S. 186, (1904).

Größen sind, und nicht wahre Lösungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes.[61]) Eine kolloïdale Lösung von Glykogen enthält viele kleine Teilchen von Glykogen in Suspension, — keines davon ist gelöst. Die in kolloïdalen Lösungen (oder Suspensionen) suspendierten Teilchen sind sehr klein, sie variieren im Durchmesser zwischen 5 mikromikra und 1 mikron.[62]) Obgleich manchmal viel schwerer als Wasser, verbleiben diese Teilchen unbegrenzte Zeit lang in Suspension. Die permanente Suspensibilität der kolloïdalen Teilchen ist ihrer Association mit einer elektrischen Ladung zu verdanken. Die Ladungen der Teilchen verursachen, daß sie sich gegenseitig abstoßen, und verhindern oder verzögern so die Absetzung. „Der schlagendste Beweis für diese Elektrification wird von der Wanderung der kolloïdalen Teilchen unter dem Einflusse einer elekromotorischen Kraft geliefert, ein Phänomen, welches umfassend erst i. J. 1897 von *Picton* und *Linder* studiert wurde.“[63]) Kolloïdale Lösungen werden zweckmäßig in zwei Klassen eingeteilt.

„Als Typen derselben möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf wässerige Lösungen von Gelatine und kolloïdalem dreifach-Schwefelarsen hinlenken. Die erstere Klasse besitzt eine viel größere Zähigkeit als das Wasser, während die letztere sich von demselben in dieser Hinsicht nicht erheblich unterscheidet. Die erstere gelatiniert (erstarrt) infolge Abkühlung oder Abdünstung, und geht bei Anwärmung oder Zuschuß von Lösungsmittel wieder in Lösung zurück; die letztere wird durch Abkühlung nicht gelatiniert, und wenn durch andere Mittel, so wird sie durch Erhitzung nicht wieder gelöst. Die erstere wird durch Zusätze von Salzen (außer in überschüssigen Mengen) nicht koaguliert, die letztere hingegen liefert sofort einen reichlichen Niederschlag. Wir müssen also unterscheiden zwischen den zähen, gelatinierenden kolloïdalen Mischungen, welche durch Salze nicht koaguliert werden, und den nicht-zähen, nicht-gelatinierenden, welche von Salzen leicht koaguliert werden.

Die erstere Klasse werde ich als *kolloïdale Lösungen* bezeichnen, die letztere als kolloïdale *Suspensionen.*“[64])

Zsigmondy[65]) klassifiziert kolloïdale Lösungen nach der Größe der suspendierten Teilchen. In dieser Klassifizierung wird eine kolloïdale Lösung dann als kolloïdale *Lösung* bezeichnet, wenn die Durchmesser der suspendierten Teilchen weniger als 0.1 mikron sind; wenn die Teilchen größer sind, heißt die kolloïdale Lösung *Suspension. Zsigmondy* subdividiert die kolloïdalen Lösungen in zwei Klassen, die „reversible hydrosols“ (mit den kolloïdalen Lösungen von *Noyes* verwandt) und die „irreversible hydrosols“ (mit den Suspensionen von *Noyes* verwandt). Einige Farbstoffe, Glykogen, Eiweiß und lösliche Stärke, wenn in Wasser gelöst, bilden reversible hydrosole *(Zsigmondy)* oder kolloïdale Lösungen *(Noyes)* d. h., wenn die Substanzen durch Abdünsten, oder Fällung mit folgender Filtrierung und Abwaschung von dem Lösungsmittel getrennt werden, so behalten sie ihre Fähigkeit, in demselben Lösungsmittel die ursprüngliche kolloïdale Lösung wieder zu bilden; diese Eigenschaft besitzen nicht die Metalle (fein verteiltes Gold, Silber, Platin, etc.), metallischen Oxyde und Sulfide, welche in Wasser gelöst irreversible Hydrosole *(Zsigmondy)* oder Suspensionen *(Noyes)* bilden.

[61]) Wegen der Unterschiede zwischen wahren und kolloïdalen Lösungen siehe *Zsigmondy,* loc. cit., S. 10; *Bredig,* Anorganische Fermente, S. 10, Leipzig, (1901).

[62]) *Zsigmondy,* loc. cit., S. 22, Tafel I.

[63]) *Noyes,* Journal of the American Chemical Society, XXVII, S. 97, (1905).

[64]) *Noyes,* loc. cit., S. 88.

[65]) *Zsigmondy,* loc. cit., S. 16.

W. Ostwald[66]) wendet ein, daß die Klassifikation von *Zsigmondy* in ihrer Anwendbarkeit nicht unbeschränkt ist. Er sagt:[66]) „Es treten Fälle ein, in welchen z. B. zwei Dispersoide zwar bezüglich der Teilchengröße ihrer dispersen Phasen übereinstimmen, in vielen anderen und wichtigen Eigenschaften aber so sehr von einander verschieden sind, daß die Übereinstimmung gerade des Dispersitätsgrades nur als nebensächlich erscheint. Man vergleiche z. B. eine Suspension von Quarz- oder Kaolinpartikeln in Wasser mit einer wässerigen Ölemulsion, deren Tröpfchen dieselbe durchschnittliche Größe besitzen wie die Partikel der erstgenannten Systeme etc. etc."

Aber mit der Vergrößerung des Gebietes der Kolloïde wird eine vollkommene Klassifikation immer schwieriger, speziell wenn in Betracht gezogen wird, daß Substanzen, welche in einem Lösungsmittel sich wie Krystalloïde verhalten, in einem anderen Lösungsmittel in den Kolloïdzustand übergehen. Es scheint, daß alle Substanzen, selbst die sogenannten echten Krystalloïde unter geeigneten Umständen zum Kolloïd-Zustande übergehen können. *Neuberg*[67]) und *Neimann* haben gelatinöse anorganische Erdalkalisalze bereitet, d. i. Bariumoxalat-sulfat etc.

Im allgemeinen koagulieren (oder präcipitieren) nichtelektrolyte Kolloïde in Lösung oder Suspension nicht.[68]) Kolloïdale Suspensionen werden viel leichter als kolloïdale Lösungen von Elektrolyten präcipitiert. „Eine sehr große Quantität irgend eines Salzes kann vermöge ihrer osmotischen oder Dehydrationswirkung die Präcipitation des Kolloïds verursachen, aber diese Wirkung ist von der Koagulation kolloïdaler Suspensionen, welche von einer relativ kleinen, sich stark nach der Valenz ihrer Ionen richtenden Salzmenge veranlaßt wird, ganz verschieden."[69])

Man hat gesagt, daß durch Zusatz eines Elektrolyts in eine kolloïdale Lösung viele physikalische Änderungen hervorgerufen werden, selbst wenn die zugesetzte Menge nicht hinreichend ist, Koagulation zu verursachen: die kolloïdalen Teilchen vergrößern sich durch Aggregation, die Zähigkeit wird verändert etc.[70])

Daß diese Vergrößerung von kolloïdalen Teilchen durch Aggregation (und konsequente Verminderung der Oberfläche der Partikeln) nicht immer stattfindet, selbst wenn die zugesetzte Menge des Elektrolyts für die Präcipitation des Kolloïds genügend ist, wird von der folgenden Beobachtung von *Whitney* und *Blake*[71]) gezeigt. „So konnte, als Quarzpartikel, welche die optischen Eigenschaften des massiven Quarzes behielten, durch Zusatz eines Elektrolyts präcipitiert wurden, unter dem Mikroskop keine Aggregation entdeckt werden, was beweist, daß die Absetzung nicht durch eine Kondensation der kolloïdalen Substanz verursacht war."

Es ist von *Hardy*[72]) gezeigt worden, daß kolloïdale Teilchen nur von Ionen entgegengesetzter Ladung präcipitiert werden; wenn z. B. eine Suspension von Kieselsäure durch Zusatz von Aluminiumsulfat präcipitiert wird, so werden die negativ ge-

---

66) *Ostwald,* Grundriß der Kolloïdchemie, S. 94, Dresden, (1909).

67) *Neuberg* und *Neimann,* Biochemische Zeitschrift, I, S. 166, (1906).

68) *Bodländer,* citiert von *Billitzer,* Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, CXI, Abt. 2a, S. 1400, Wien, November, (1902).

69) *Noyes,* loc. cit., S. 87, Fußnote.

70) *Hamburger,* Osmotischer Druck und Ionenlehre. Bd. III, S. 79, Wiesbaden, 1904; *Moore and Parker,* American Journal of Physiology, VII, S. 261, (1902); *Moore and Roaf,* Biochemical Journal, Bd. II, S. 41, (1906).

71) *Whitney and Blake,* Journal of the American Chemical Society, XXVI, S. 1384, (1904).

72) *Hardy,* Proceedings of the Royal Society, London, LXVI, S. 115, (1900).

ladenen Teilchen Kieselsäure von den positiv geladenen Aluminiumionen gefällt, die associierten negativ geladenen Sulfat-Ionen (SO_4) sind daran nicht beteiligt.

Nach den neueren Theorien von *Loeb, Mathews, Lillie* u. a. verändern die elektrisch geladenen Ionen, wenn sie mit den im lebenden Protoplasma vorkommenden elektrisch geladenen kolloïdalen Teilchen in Berührung kommen, den elektrischen Zustand dieser Teilchen, und ist diese Veränderung von gewissen physikalischen Veränderungen begleitet, die wir unten beschreiben wollen. Über die Lage der elektrischen Ladung auf dem kolloïdalen Teilchen und die der entgegengesetzten Ladung, sowie die Art und Weise, in welcher die ionische Ladung den elektrischen Zustand des kolloïdalen Teilchens verändert, ist sehr wenig bekannt, obwohl einige Forscher höchst sorgfältige Studien hierüber gemacht haben.

10. Die Fällung von Kolloïden durch elektrolytische Zusätze.

In welcher Weise bewirkt ein Ion die Fällung eines entgegengesetzt geladenen kolloïdalen Teilchens?

In jeder flüssigen Masse werden die Moleküle nahe der Oberfläche vom Centrum viel stärker angezogen als die Moleküle nahe dem Centrum. Die Oberfläche der Flüssigkeit muß sich daher auf ihr Minimum zusammenziehen und auf das Innere einen Druck ausüben. Es scheint an der Oberfläche einer Flüssigkeit eine Kraft, Oberflächenspannung genannt, vorhanden zu sein, welche herbeiführt, daß sich die Oberfläche wie eine dünne gespannte Membran verhält und sich zusammenzuziehen geneigt ist. Die Größe dieser Kraft ist abhängig nicht allein von der Natur der Flüssigkeit, sondern auch von der Natur des umgebenden Mediums. Die Oberflächenspannung einer mit der Luft in Berührung stehenden Flüssigkeit ist von der Oberflächenspannung derselben Flüssigkeit, wenn sie mit einem anderen Gase oder mit einer anderen Flüssigkeit in Berührung kommt, verschieden. Die Oberflächenspannung zwischen zwei Medien ändert sich mit der Natur der Medien, ihrer Temperatur, und der Potentialdifferenz zwischen ihnen. *Helmholtz* hat bewiesen, daß diese Kraft am größten ist, wenn die Potentialdifferenz gleich Null ist.[73])

Hardy[74]) hat beobachtet, daß die Potentialdifferenz zwischen kolloïdalen suspendierten Teilchen und dem umgebenden Medium (Wasser) durch Zusatz eines Elektrolyts geändert werden kann, und daß kolloïdale Suspensionen am leichtesten präcipitiert werden, wenn diese Potentialdifferenz Null ist. Auf Grund dieser Beobachtungen *Helmholtz's* und *Hardy's*, schließt *Bredig*,[75]) daß die Fällung von einer kapillarelektrischen Oberflächenverminderung verursacht wird.

Die Oberfläche eines kolloïdalen Teilchens ist mit der einen Elektrizität, und die mit dem Teilchen in Berührung stehende Wasseroberfläche mit der entgegengesetzten geladen; so entsteht eine Potentialdifferenz. Diese geladene Schicht an der Berührungsfläche zweier Medien heißt Helmholtzsche Doppelschicht. Die Oberflächenspannung zwischen dem Wasser und dem Kolloïd wird vergrößert, wenn diese Potentialdifferenz vermindert wird. Wenn nach der Theorie von *Bredig* ein Elektrolyt zu einer kolloïdalen Lösung

[73]) *Helmholtz*, Berliner Monatsberichte, S. 945. November 3, (1881); Wissenschaftliche Abhandlungen, I. S. 925, (1882); citiert von *König*, Wiedemann's Annalen, Neue Folge, XVI, S. 29, (1882).

[74]) *Hardy*, Proceedings of the Royal Society, London, LXVI, S. 112, (1900). Auch Zeitschrift für physikalische Chemie, XXXIII, S. 388, (1900).

[75]) *Bredig*, loc. cit., S. 15.

oder Suspension zugefügt wird, so wird die Ladung an der Oberfläche des Teilchens durch die entgegengesetzte Ladung eines der Ionen neutralisiert; die Ladung in dem das Teilchen umgebenden Wasser wird durch die anderen Ionen neutralisiert; die Potentialdifferenz zwischen Kolloid und Wasser wird auf diese Weise vermindert, die Oberflächenspannung auf den kolloidalen Teilchen vergrößert, diese ziehen sich zusammen, und Flockung folgt. Nach *Billitzer*[76]) ziehen die größeren Ladungen auf den Ionen mehrere kolloidale Teilchen, welche kleinere Ladungen tragen, an, bis die ionische Ladung neutralisiert ist. Während der Zeit hat das Aggregat die kritische Größe erreicht, und die Schwerkraft bewirkt die Absetzung.

Gegen die Theorie von *Bredig* bringt *Billitzer*[77]) die folgenden Einwände: Der Zusatz eines Nichtelektrolyts kann die Potentialdifferenz stark beeinflussen, weil in manchen Fällen der Elektrolytzusatz ohne Einfluß ist. Oftmals wird die Koagulation durch Elektrolyte ohne Änderung der Potentialdifferenz verursacht, manchmal wird diese erhöht. Die Richtigkeit der *Helmholtz*'schen Ableitungen, daß maximale Oberflächenspannung genau mit der Potentialdifferenz Null übereinstimmt, wird von *Nernst*[78]) und anderen Forschern in Frage gestellt. Nach *Billitzer* ist es zweifelhaft, ob die Potentialdifferenz zwischen kolloïdalem Teilchen und umhüllendem Medium von einer elektrischen Doppelschicht verursacht wird;[79]) die Theorie der elektrischen Doppelschicht sei eine unnötige, und die beobachteten Phänomene können auf andere Weise erklärt werden. Weitere Einwände gegen die *Bredig*'sche Theorie, die zu technischer Art sind, als daß wir hier darauf eingehen könnten, sind in der Originalabhandlung von *Billitzer* zu finden. *Quincke*[80]) findet nach einer langen Reihe von Forschungen über die Oberflächenspannung zwischen Kolloïd und umgebendem Medium die Theorie von *Bredig* unannehmbar.

Die Präzipitation eines Kolloïds durch einen Elektrolyt ist nicht eine so einfache Reaktion, wie es nach der *Bredig*'schen Theorie scheint. Dreifach-Schwefelarsen in kolloïdaler Suspension ist negativ geladen. Wenn zu einer solchen Suspension Bariumchlorid zugesetzt wird, neutralisiert das positive Bariumion die an das Arsensulfid gebundene negative Ladung, die letztere koaguliert und zieht das Barium mit sich nieder.

Das entgegengesetzt geladene Ion wird vom koagulierten Kolloïd Ion mit hinunter gezogen.[81]) Auf diese Weise ist eine Hälfte der Helmholtz-Doppelschicht vom Aktionsfeld entfernt. Die positiven Ladungen des anderen Teils der Schicht, d. i. die Ladungen an der Oberfläche des mit dem Teilchen in Berührung kommenden Wassers, werden durch die negativ geladenen Chlorionen neutralisiert. Die Koagulation ist nach *Bredig* ein rein physikalisches Phänomen, in welchem Änderungen im elektrischen Zustande entsprechende Änderungen in der Oberflächenspannung hervorrufen. Daß chemische sowohl als physikalische Änderungen stattfinden können, wird von *Billitzer* angedeutet,[82])

---

76) *Billitzer,* Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, CXI, Abt. 2a, S. 1421, Wien, (1902).

77) *Billitzer,* loc. cit., S. 1412, 1413.

78) *Nernst,* Zeitschrift für Elektrochemie, VII, S. 254, (1901); *Whetham,* Theory of Solution, S. 284, Cambridge, (1902); *Van Laar,* Zeitschrift für physikalische Chemie, XLI, S. 398, (1902); *Smith,* Philosophical Transactions, CXCIII, A, S. 47, (1900).

79) *Billitzer,* loc. cit., CXII, Abt. 2a, S. 1106, (1903).

80) *Quincke,* Drude's Annalen der Physik, IX, S. 1033, (1902).

81) *Picton and Linder,* Journal of the Chemical Society, LXVII, S. 63, (1895).

82) *Billitzer,* loc. cit., CXI, Abt. 2a, S. 1426.

denn in der oben erwähnten Koagulation wird kein freies Chlor gefällt, sondern es sind sehr kleine Quantitäten Salzsäure anwesend. Die Ladung an der Oberfläche eines kolloidalen Teilchens ist nach *Bredig* unter gewöhnlichen Umständen von einer entgegengesetzten Ladung im Wasser nahe dieser Oberfläche begleitet, und konstituieren die zwei koncentrischen Oberflächenladungen die Helmholtzsche Doppelschicht. *Billitzer*[83]) sagt bezüglich der *Bredig*'schen Theorie: „Alle diese Schwierigkeiten, welche denen ähneln, die sich anfangs der Erklärung der Elektrolyse entgegenstellten, verschwinden, hier wie dort, sobald man nicht mehr daran festhält, daß die beiden Belegungen der Doppelschicht untrennbar aneinandergebunden sind und erst durch ein elektrisches Potentialgefälle auseinandergezerrt beziehungsweise -gerissen werden, sondern daß eine solche Spaltung bereits vor dem Durchgange des Stromes besteht; wenn sich also mit anderen Worten die suspendierten Teilchen in gewissem Sinne wie Ionen verhalten."

11. Die Lage der mit den Kolloïdteilchen verbundenen elektrischen Ladungen.

Die Lage der Ladungen bei einem kolloïdalen Teilchen ist zweifelhaft. „Es muß beachtet werden, daß diese Hypothesen nicht über die Ladung des Kolloïdteilchens an und für sich auseinandergehen, denn deren Existenz ist ja experimentell nachgewiesen, sondern nur betreffs der Lage der begleitenden Ladung von entgegengesetztem Zeichen, und namentlich, ob sie im Wasser selbst oder auf den in Lösung vorhandenen gewöhnlichen Ionen ist."[84]) Die Lage dieser entgegengesetzten Ladung zu wissen, ist wünschenswert erstens wegen seines von *Bredig* beschriebenen Zusammenhangs mit den Änderungen der Oberflächenspannung und zweitens, weil *Mathews* die Richtigkeit der *Bredig*'schen Theorie in seinen Auseinandersetzungen über die Natur chemischer und elektrischer Reize[85]) und die Ursache protoplasmischer Bewegungen,[86]) wenn solche Bewegungen durch die Einwirkung eines Elektrolytes auf kolloïdale protoplasmische Teilchen hervorgerufen werden, voraussetzt.

„Betreffs der Ursache und des Charakters der Elektrifikation verdienen zwei Annahmen Betrachtung: Eine ist, daß es einfach ein Beispiel von Kontaktelektrizität ist, indem das Kolloidteilchen die Ladung des einen Vorzeichens, und das umgebende Wasser die des anderen annimmt. . . . . Die andere Annahme legt sich auf folgende Tatsachen: Das Phänomen sei ein einfacher Ionisationsfall, dessen Charakter am besten durch spezifische Beispiele illustriert werden kann. So kann jedes Aggregat (kolloïdales Teilchen) von Eisenhydroxidmolekülen in ein oder mehrere gewöhnliche Hydroxylionen und ein zurückbleibendes positiv geladenes Kolloïdteilchen dissociieren, und jedes Aggregat von Kiesel- oder Zinnsäuremolekülen in ein oder mehrere Wasserstoffionen und ein zurückbleibendes negativ geladenes Kolloïdteilchen. Um das Verhalten neutraler Substanzen wie Gold oder Quarz nach dieser Hypothese zu erklären, ist die zusätzliche Annahme erforderlich, daß in diesen Fällen das Wasser oder ein anderer mit den Kolloïdteilchen verbundener oder von ihnen absorbierter Elektrolyt Ionisation erleidet. Es scheint nicht unmöglich, daß in jeder dieser Hypothesen etwas Wahrheit ist, da ja Kontaktelektrifikation im Falle der gröberen Suspensionen, und Ionisation im Falle der mehr den kolloïdalen Lösungen ähnelnden vorkommt."[87])

[83]) *Billitzer,* loc. cit., S. 1419.
[84]) *Noyes,* loc. cit., S. 99.
[85]) *Mathews,* American Journal of Physiology, XIV, S. 208, (1905).
[86]) *Mathews,* Ibid., X, S. 317, (1904).
[87]) *Noyes,* loc. cit., S. 99.

Die Adsorption und Ionisation des Wassers durch kolloïdales Platin wird von *Billitzer*[88]) erwähnt. *Whitney* und *Blake*[89]) haben kolloidale Suspensionen von Gold von großer Reinheit und so gut wie elektrolytfrei hergestellt. Da die Teilchen (Gold) negativ geladen sind, sind Chlorionen wahrscheinlich direkt mit ihnen verbunden, während Wasserstoffionen in der Nachbarschaft bleiben, um die elektrische Neutralität der Lösung zu erhalten"[90]) (Die erwähnten Teilchen wurden durch Reduktion von Goldchlorid hergestellt.) *Hardy*[91]) hat beobachtet, daß in einer sauren Flüssigkeit eine Albumin-Suspension mit dem Strom nach der Kathode, in einer alkalischen Flüssigkeit aber gegen den Strom nach der Anode geht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies von der Association der Albuminteilchen mit Wasserstoffionen in sauren und mit Hydroxylionen in alkalischen Flüssigkeiten abhängt, wobei die suspendierten Teilchen mit den associierten Ionen wandern. *Hardy*[92]) hat die Wanderungsgeschwindigkeit des Globulins bestimmt und gefunden, daß sie der des Calciumions gleich war, eine der vielen anderen Beobachtungen, welche zu gunsten der Ansicht zeugen, daß die Ladung eines Kolloïdteilchen wenigstens in einigen Fällen nicht an der Oberfläche des Teilchens liegt, sondern auf einem associierten Ion. Auf die Schlußfolgerung, daß die Ladungen der Kolloïdteilchen wahrscheinlich den associierten Ionen zu verdanken sind, sind *Whitney* und *Blake*[93]) gekommen; sie fanden, daß die Wanderungsgeschwindigkeit kolloïdalen Goldes, Platins, Silbers, Berlinerblaus, Eisenhydroxids und Quarzes annähernd der der einwertigen Ionen neutraler anorganischer Salze gleich ist.

Während also die Hypothesen über die Ladung des Kolloïdteilchens an und für sich nicht uneinig sind, bestehen offenbar Meinungsverschiedenheiten über die *Ursache* dieser Ladung und die Lage der Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen. Manche Arten von Kolloïdteilchen sind wohl kaum von einer Helmholtz-Doppelschicht umgeben; sie tragen eine Ladung, welche ihrer eigenen Ionisation[94]) oder einem associierten Ion[95]) zuzuschreiben ist. Wie kann die Koagulation solcher kolloïdalen Lösungen oder Suspensionen durch die *Bredig*'sche Theorie erklärt werden, welche besagt, daß Änderungen in der Oberflächenspannung eines Kolloïdteilchens von Änderungen in der Potentialdifferenz zwischen dem Teilchen und dem Wasser verursacht werden?

Von eigentümlichem Interesse ist die Folgerung *Paulis*[96]), daß Säuren, Alkalien und saure oder alkalische Salze, wenn einer Lösung von dialisiertem, elektrolyt-freiem Blutserum zugesetzt, den suspendierten Kolloïdteilchen eine elektrische Ladung mitteilen, während neutrale Salze, wie Natrium-, Calcium- oder Bariumchlorid, wenn ähnlichen Blutserumlösungen zugesetzt, den suspendierten Teilchen keine elektrische Ladung mitteilen. *Pauli* ist zu dieser Folgerung auf grund der folgenden Beobachtungen gekommen: Wenn durch eine Blutserumlösung, der ein wenig Säure oder Alkali zugesetzt wurde, ein elektrischer Strom geleitet wird, so läßt sich nach 6-stündigem Durchgehen des Stromes

[88]) *Billitzer*, loc. cit., CXI, Abt. 2a, S. 1427.

[89]) *Whitney* and *Blake*, Journal of the American Chemical Society, XXVI, S. 1345, (1904).

[90]) *Whitney* and *Blake*, Ibid., S. 1355.

[91]) *Hardy*, Proceedings of the Royal Society, London, LXVI, S. 111, (1900); auch Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXXIII, S. 387, (1900).

[92]) *Hardy*, Journal of Physiology, XXIX, S. XXVIII, 1903.

[93]) *Whitney* and *Blake*, loc. cit., S. (1387).

[94]) *Noyes*, loc. cit., S. 99.

[95]) *Whitney* and *Blake*, loc. cit., S. 1355; *Billitzer*, loc. cit., S. 1427.

[96]) *Pauli*, Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie, VII, S. 537—544, (1906).

eine Differenz in der Konzentration von stickstoffhaltigen Substanzen um die Kathode und Anode wahrnehmen. Hieraus schließt *Pauli*, daß der Konzentrationsunterschied der Wanderung der Kolloïde von einer Elektrode nach der anderen zuzuschreiben ist; die Kolloïdteilchen waren durch die elektrischen Ladungen, welche das zugesetzte Elektrolyt ihnen mitgeteilt hat, zum Wandern befähigt worden. Wenn aber einer ähnlich dialysierten Blutserumlösung ein Neutralsalz zugesetzt und ein Strom unter sonst gleichen Umständen dieselbe Zeit lang durchgeleitet wird, so kann kein Unterschied in der Stickstoffkonzentration um die Elektroden entdeckt werden. Daraus schließt *Pauli*, daß in diesem Falle die Kolloïdteilchen nicht gewandert sind, und zwar deshalb nicht, weil die Neutralsalze ihnen keine elektrischen Ladungen mitgeteilt hatten. Wenn wir annehmen, daß die mit einem Kolloïdteilchen associierte Ladung der Ladung eines associierten Ions zuzuschreiben ist, können wir die Resultate *Paulis* in anderer Weise auslegen. Wie die folgenden Zahlen zeigen, sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Wasserstoff- und Hydroxylionen viel größer als diejenigen irgend eines anderen unter sonst gleichen Umständen (Temperatur, Stromstärke etc.). Die Wanderungsgeschwindigkeit irgend eines Kolloïds wird wenigstens zum Teil von der Wanderungsgeschwindigkeit des associierten Ions abhängig sein.

Ionische Wanderungsgeschwindigkeiten in Centimeter per Sekunde, per Volt per Centimeter, in sehr verdünnten wässerigen Lösungen.[97])

K	$67 \cdot 10^{-5}$	Cl	$70 \cdot 10^{-5}$
Na	$45 \cdot$ „	I	$70 \cdot$ „
Li	$36 \cdot$ „	No_3	$65 \cdot$ „
NH_4	$67 \cdot$ „	OH	$184 \cdot$ „
H	$323 \cdot$ „	$C_2H_3O_2$	$36 \cdot$ „
Ag	$58 \cdot$ „	$C_3H_5O_2$	$33 \cdot$ „

Nehmen wir einmal an, daß Neutralsalze, z. B. Natriumchlorid, wenn Kolloïdlösungen zugesetzt, den Kolloïdteilchen tatsächlich eine elektrische Ladung mitteilen, — eine Annahme, die ganz mit den Resultaten und Folgerungen vieler Forscher übereinstimmt. Die Wanderungsgeschwindigkeit eines Kolloïds in einer Lösung, welche eine Mineralsäure enthält, würde natürlich viel größer sein als die Wanderungsgeschwindigkeit desselben Kolloïds in einer Natriumchloridlösung unter vergleichbaren Umständen. Denn im ersten Falle wird das Kolloïdteilchen von dem schnellsten aller Ionen, dem Wasserstoffion, mitgezogen, während im zweiten Falle das Natrium-(resp. Calcium-, Barium-)ion, das sich nur ein sechstel so schnell wie das Wasserstoffion bewegt, das Kolloïdteilchen viel langsamer mit sich zieht.

Pauli bestimmte die Stickstoffmengen in Portionen von je 20 ccm Serumlösung, welche den Lösungen nahe der Kathode und Anode nach 6-stündiger Stromdurchleitung entnommen wurden. Der Gesamtstickstoff in diesem Volumen der Lösung war gewöhnlich äquivalent 7 bis 9 c. c. m 4 Salzsäure. Zu diesen Bestimmungen wurde die Kjeldahlmethode angewendet. In Serumlösungen, welche Säure oder Alkali enthalten, war der Unterschied zwischen den Stickstoffkonzentrationen in den Flüssigkeiten nahe den Elektroden (für 20 c. c. Flüssigkeit) äquivalent 1,60 c. c. (oder weniger) m 4 Salzsäure. In ähnlichen Serumlösungen, welche ein Neutralsalz enthielten, waren die Unter-

[97]) *Whetham.* Theory of Solution, S. 215, Cambridge, (1902).

schiede 0,15 c. c. (oder weniger) m 4 Salzsäure. Der elektrische Strom wurde durch alle diese Lösungen gleich lange, 6 Stunden, geleitet.

Die Wanderung in Neutralsalz-Lösungen war also offenbar langsamer als in den Säure- oder Baselösungen, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeit war am größten in denjenigen Lösungen, welche die schnellsten Ionen enthielten, und umgekehrt. Hieraus schließt *Pauli*, daß Neutralsalze den Kolloidteilchen keine elektrischen Ladungen mitteilen, aber anderseits ist keins seiner Resultate in dieser Untersuchung im Widerspruch mit der Idee, daß kolloïdalen Lösungen zugesetzte Neutralsalze den Kolloïdteilchen tatsächlich elektrische Ladungen mitteilen (durch Association eines Ions mit einem Kolloïdteilchen, oder auf eine andere noch nicht genau ergründete Art), und die langsamere Wanderung der Kolloïde in Neutralsalzlösungen könnte durch die — verglichen mit den Wasserstoff- und Hyoxylionen — kleinere Geschwindigkeit der Neutralsalzionen[98]) erklärt werden.

Substanzen, welche in kolloïdale Lösung oder Suspension gehen, sind in ihrem Charakter so verschiedenartig, daß eine oder mehrere der Hypothesen über die Lage und Natur der Ladungen für einige von ihnen zutreffen können. Aber die Anwendung des allgemeinen Prinzips der Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz auf eine so große Anzahl von Substanzen, die physikalisch und chemisch so verschieden sind, ist selbstverständlich schwierig.

Die Resultate *Palmaers*[99]) sind gutes Beweismaterial für die Existenz einer elektrischen Doppelschicht um ein Quecksilbertröpfchen, welches in eine Quecksilberionen enthaltende Lösung getaucht wird. Betrachten wir die Bildungsart der elektrischen Doppelschicht. Wenn eine Metallplatte (z. B. Zink) in Wasser eingetaucht wird, wird eine sehr kleine Quantität Metall (Ionen) in Lösung gehen, das mit positiver Elektrizität geladen ist und die Platte negativ geladen verläßt. Die positiven Ionen werden zu der Platte angezogen werden und eine Helmholtzsche Doppelschicht bilden, d. h., eine geladene Metalloberfläche mit einer entgegengesetzt geladenen Ionenschicht umgeben. Die Lösungstension (oder Druck) des Metalls strebt, mehr Ionen in die Lösung zu senden, während die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den Komponenten der Doppelschicht dem entgegenwirkt.

„Wenn Quecksilber mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht wird, löst sich ein kleiner Teil Oxyd, welches immer an der Oberfläche vorhanden ist, auf, so daß eigentlich eine verdünnte Quecksilbersulfatlösung mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Der elektrolytische Lösungsdruck des Quecksilbers ist sehr klein, faktisch so klein, daß die Ionen des in der Lösung anwesenden Quecksilbers sich an der Elektrode in sehr geringem Grade niederschlagen. Diese positiven Ionen veranlassen, daß das Quecksilber gegenüber der Lösung positiv wird, so daß schließlich die negativen Ionen der Lösung vom Quecksilber angezogen werden und eine Helmholtz-

---

[98]) Nach *Hardy*, Journal of Physiologie, XXIX, S. XXIX, (1903), kann die geringe Wanderungsgeschwindigkeit von in einer Neutralsalzlösung (Natriumchlorid z. B.) suspendierten Globulinteilchen durch die Annahme erklärt werden, dass sowohl Anionen wie Kathionen mit denselben Teilchen associiert sind. *Michaelis* (Biochemische Zeitschrift, XIX, S. 181, 1909) machte Wanderungsuntersuchungen an neutralen Eiweisslösungen. Er sagt S. 184: „. . . . und wie schon früher bei den Fermenten zeigt sich im isoelektrischen Punkt nicht etwa ein Stillstand des Eiweisses, wie man auf Grund der älteren Versuche annehmen musste, sondern eine beiderseitige Wanderung. Bei isoelektrischer Reaktion fehlt also nicht die Ladung des Eiweisses, sondern es sind gleich-viel positive wie negative Teilchen vorhanden."

[99]) *Palmaer*, Zeitschrift für physikalische Chemie, XXV, S. 266, (1898), XXVIII, S. 257, (1899).

Doppelschicht daran bilden. Das Quecksilbertröpfchen nimmt jetzt seine größte Ausdehnung an, da die Ionen in der Schicht sich einander abstoßen, und soweit als möglich entfernen. Diese Abflachung der Oberfläche wirkt aber gegen die Oberflächenspannung des Quecksilbers. Wenn jetzt diesem Quecksilbertröpfchen negative Elektrizität zugeführt wird, wird seine positive Ladung sich vermindern, folglich die Zahl der angezogenen negativen Ionen abnehmen, die Oberflächenspannung wird die gegenseitige Abstoßungskraft der negativen Ionen übersteigen, und die Oberfläche wird wieder kugelförmiger. Wenn wir dem Tropfen weiter negative Elektrizität zuführen, werden wir schließlich alle positiven Ladungen an ihm neutralisiert haben, die Ionenschicht wird dann in die Flüssigkeit zurückgehen, und die Oberflächenspannung wird ihr Maximum erreichen, während die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Flüssigkeit zu Null reduciert wird. Wenn jetzt dem Tröpfchen noch mehr negative Elektrizität zugeführt wird, wird es negativ geladen werden, die positiven Ionen anziehen, und selbst wieder eine flachere Gestalt annehmen, da die Oberflächenspannung wieder überwunden wird. Der wichtigste Punkt für uns aber ist, daß bei der maximalen Oberflächenspannung die Potentialdifferenz gleich Null ist.“ [100])

Aus dieser Beschreibung der Doppelschicht geht hervor, daß, wenn das Quecksilbertröpfchen positiv geladen ist, die Doppelschicht aus einer Schicht positiv geladener Quecksilberionen an der Oberfläche des Tröpfchens, und nahe derselben einer Schicht negativ geladener Ionen besteht (SO_4-Ionen in diesem Falle). Wenn das Tröpfchen mit der oberen Elektrolytlösung durch einen Draht verbunden ist, wird von der Lösung durch den Draht Strom zum Tropfen fließen, bis die Potentialdifferenz Null ist, und die Ionen in der Schicht entweder in der Lösung zurückgekehrt sind, oder ihre Ladungen dem Tröpfchen abgegeben haben und wieder Atome geworden sind. Wenn dem Quecksilbertröpfchen negative Elektrizität zugeführt wird (durch Öffnung des Kreises und Verbindung mit einer Zelle), wird es negativ geladen werden, d. h., eine Schicht negativ geladener Ionen (SO_4) wird sich an der Oberfläche des Tröpfchens absetzen, während nahe dieser negativ geladenen Schicht sich eine Schicht positiv geladener Quecksilberionen einfinden wird, welch letztere von der Quecksilberoberfläche heraufgetrieben werden.[101]) Durch Umkehrung der Potentialdifferenz ist die Doppelschicht umgekehrt worden. *Könnten diese Änderungen z. B. in einer kolloïdalen Albuminlösung stattfinden?*

„Da man bei einem Hydrosol, in welchem die Teilchen elektronegativ sind, durch Zusatz freier Säure die Negativität vermindern und sie schließlich sogar elektropositiv machen kann, ist klar, daß ein Punkt existieren muß, bei dem die Teilchen und die Flüssigkeit, in welcher sie eingetaucht werden, isoelektrisch sind,“ [102]) Die Umkehrung der Polarität eines kolloïdalen Teilchens, und seine Fällung am isoelektrischen Punkte erklärt *Bredig* [103]) gemäß seiner vorbeschriebenen Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Oberflächenspannung. Aber die Zustände nahe der Oberfläche eines Quecksilbertröpfchens, eingetaucht in die Lösung eines seiner Salze, sind wahrscheinlich nicht genau dieselben wie an der Oberfläche eines Kolloïdteilchens. Die Helmholtz'sche Doppelschicht, welche das Quecksilbertröpfchen umgibt, enthält viele Ionen; die be-

[100]) *Morgan,* The Elements of Physical Chemistry, S. 285, 2te Aufl., New York, (1902). Der vorhergehende Paragraph ist in der dritten und der vierten Auflage dieses Buches ausgelassen.

[101]) *Whetham,* loc. cit., S. 286.

[102]) *Hardy,* Proceedings of the Royal Society, London, LXVI, S. 112, (1900).

[103]) *Bredig,* Anorganische Fermente, S. 15, Leipzig, (1901.)

obachteten Variationen in der Potentialdifferenz und der Oberflächenspannung sind den Variationen in der Zahl der in der Schicht anwesenden Ionen und der Kraft, mit welcher sie sich einander abstoßen, zuzuschreiben. Wenn Kolloïdteilchen in Lösung von irgend einer Schicht, welche eine große Anzahl Ionen enthält, umgeben wären, sollten diese Kolloïdteilchen den elektrischen Strom leiten. Die Tatsache, daß Kolloïdteilchen [104]) in Lösung den elektrischen Strom nicht in erheblichem Grade leiten, zeigt, daß ein einziges Teilchen wahrscheinlich mit sehr wenigen Ionen associiert ist. „Wir finden also eine theoretische Erklärung der sonst so merkwürdigen Tatsache, daß die Association von Kolloïdteilchen mit Ionen deren Wanderungsgeschwindigkeit nicht sehr erschwert, welcher Umstand zu zeigen scheint, daß die um ein einziges Teilchen existierende elektrische Doppelschicht einem einzigen associierten Ion zugeschrieben werden muß." [105]) Offenbar genügt eine solche Schicht den Anforderungen der *Bredig*'schen Theorie nicht.

Die Umstände, unter denen man an der Oberfläche eines Quecksilbertröpfchens die eben beschriebenen kapillarelektrischen Änderungen vornehmen kann, sind von den im lebenden Protoplasma bestehenden Verhältnissen so verschieden, daß eine Annahme zugunsten der Existenz einer elektrischen Doppelschicht um ein kolloïdales protoplasmisches Teilchen noch nicht berechtigt ist.

12. Der physikalische Zustand eines kolloïdalen Teilchens.

Ein kolloïdales Teilchen in Lösung oder Suspension ist entweder ein sehr kleines Tröpfchen Flüssigkeit (mehr oder weniger zäh), oder ein festes Teilchen.

Kholodny [106]) hat gezeigt, daß die Dichte von Silber in kolloïdaler Lösung gleich der des Metalls im massiven Zustande ist. *Zsigmondy* [107]) nimmt an, daß das auch für Gold zutrifft. „Eine Dichte der Goldteilchen größer als Eins würde notwendig sein, um das Sinken von Goldlösungen in reinem Wasser, wie auf S. 1365 erwähnt, ... zu erklären. So auch, wenn Quarzteilchen, welche die optischen Eigenschaften des massiven Quarz behielten, . . etc." [108]) Diese Resultate zeigen, daß manche kolloïdale Suspensionen feste Teilchen enthalten, deren Oberflächen, wie die Oberfläche jeder festen Masse, nicht leicht geändert werden können.

Eine von den Hauptunterschieden zwischen kolloïdalen Lösungen und Suspensionen ist, daß die Teilchen bei der letzteren durch Zusatz von Salzen leicht koaguliert werden, die Teilchen in der ersteren aber nicht, solange die Menge der zugesetzten Salze nicht überschüssig ist. „Gerade die feinsten Zerteilungen der Metalle sind zuweilen die empfindlichsten und koagulieren besonders leicht." [109]) „Das größte Bestreben dieser winzigen Metallteilchen ist, sich zu größeren Komplexen zu vereinigen, und es genügen geringfügige Ursachen aller Art, um diese Vereinigung herbeizuführen." [110])

Im allgemeinen sind jene Substanzen, welche unter gewöhnlichen Umständen kompakte oder schwere feste Körper sind, in kolloidaler Lösung oder Suspension dem koagulierenden Einflusse von Elektrolyten gegenüber am empfindlichsten. Dies sind

---

104) *Whitney and Blake*, loc. cit., S. 1385.
105) *Whitney and Blake*, loc. cit., S. 1383.
106) *Kholodny*, Chemisches Centralblatt, I, S. 634, (1904).
107) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 93, 136, Jena (1905).
108) *Whitney and Blake*, loc. cit., S. 1384.
109) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 23.
110) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 137.

die irreversiblen Hydrosole von *Zsigmondy*,[111]) und sind kolloïde Metalle, Oxyde, Sulfide etc., in diese Gruppe eingeschlossen. Man sieht, daß rechts auch diejenigen Hydrosole stehen, die sich durch besondere Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusätze auszeichnen. Dies liegt aber nicht daran, daß kolloïdale Metalle (und Sulfide etc.) den Suspensionen näher stehen als die reversiblen, z. B. Glykogen, Eiweiß etc., wie manchmal behauptet wurde, sondern daran, daß sie freiwillig dem stabilsten Zustand, nämlich dem des festen, kompakten Körpers (des Metalls, Sulfids oder Oxyds) zustreben; dieses Bestreben dokumentiert sich ebensowohl beim Eintrocknen wie beim Zusatz von Elektrolyten, der Elektrolytzusatz beschleunigt diesen im allgemeinen von selbst verlaufenden Vorgang.[112])

Die Koagulation einer kolloïdalen Suspension wird wahrscheinlich von den Ionenladungen herbeigeführt, und ein elektrischer Wechsel geht der Koagulation voran; aber finden die von *Bredig* beschriebenen kapillarelektrischen Änderungen statt?

Die zur Veränderung der Oberflächenspannung zwischen zwei Medien erforderliche Energiemenge ist klein, verglichen mit der zur Veränderung der Oberfläche eines festen Teilchens kolloïdalen Silbers oder Quarzes erforderlichen Menge. Die winzigen Energieumwandlungen, welche in der Helmholtzschen Doppelschicht stattfinden,[113]) sind wahrscheinlich zu klein, um eine feste Oberfläche erheblich zu beeinflussen. Ferner ist Oberflächenspannung nach der Definition ein Zustand, der an der Berührungsfläche einer Flüssigkeit mit einem Gase, einer anderen Flüssigkeit, oder einem festen Körper besteht. Weder feste Körper noch Gase haben für sich Oberflächenspannungen.[114])

Wie kann, wenn dies der Fall ist, die Koagulation einer kolloïdalen Suspension, welche feste Teilchen enthält, mit der Theorie, daß Änderungen der Oberflächenspannung stattfinden, wenn Elektrolyte zugesetzt werden, erklärt werden? Es könnte angenommen werden, daß ein kolloïdales Metallteilchen ein großes Aggregat von viel kleineren, sich frei bewegenden Teilchen ist, die ein flüssiges Teilchen konstituieren, welches einem winzigen Tröpfchen Wasser ähnlich ist. Wir wissen von keinem experimentellen Beweis, daß das in irgend einem Falle zutreffen könne. Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von *Zsigmondy*[115]) liegt demnach die Größe der Goldteilchen in gewissen Goldlösungen den Dimensionen der Kristalloïdmoleküle jedenfalls schon sehr nahe.

Gibt es kolloïdale Lösungen oder Suspensionen, welche flüssige oder zähe Kolloïdteilchen enthalten? Nach der *Bredig*'schen Theorie sollen diese eben empfindlicher gegen den koagulierenden Einfluß von Elektrolyten sein als die Lösungen, welche feste Teilchen enthalten, i. e., Teilchen, welche hier als fest betrachtet werden, weil ihre Dichten in dem massiven und dem kolloïdalen Zustande dieselbe sind. Wir haben eben gesehen, daß die am leichtesten koagulierbaren Kolloïden diejenigen sind, welche, wie wir die besten Gründe zu glauben haben, als suspendierte feste Teilchen existieren. Die Erklärung der Präcipitation solcher Teilchen durch Elektrolyte, im Sinne einer Theorie, welche mit auf kapillarelektrischen Oberflächenänderungen fußt, ist selbstver-

111) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 22.

112) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 23.

113) *Lippmann*, Poggendorf's Annalen, CXLIX, S. 555, 557, (1873).

114) Es ist nicht schwer, sich vorzustellen, daß ein Teil der Energie eines festen Körpers seiner Oberfläche proportional sein kann, und daß in diesem Sinne der Körper eine Oberflächenspannung hat, welche Spannung bei der Energie per Einheitsfläche gemessen wird. *Poynting and Thomson*, Textbook of Physics; Properties of Matter, S. 139, (1902), London.

Offenbar ist der Ausdruck Oberflächenspannung hier in einem besonderen Sinne gebraucht.

115) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 125.

ständlich schwer. Eine solche Theorie würde nützlicher in der Betrachtung von Lösungen sein, welche flüssige oder halbflüssige Teilchen enthalten, deren Oberflächen durch Erhöhung der Oberflächenspannung mittels Elektrolytzufuhr kontrahiert werden können. Man würde natürlicherweise die gewöhnlich dichteren Teilchen in irreversiblen Hydrosolen weniger beachten als die wahrscheinlich weicheren Teilchen in reversiblen Hydrosolen, d. h. kolloidalen Lösungen von Eiweißstoffen, löslicher Stärke, Glykogen, Gelatine, Farbstoffe, Molybdän- und Wolframsäuren[116]) etc., welche sich dem flüssigen oder weichen Zustand wahrscheinlich mehr nähern als die vorerwähnten dichteren Teilchen.

Aber diese kolloidalen Lösungen oder reversiblen Hydrosole werden nicht so leicht von Elektrolyten beeinflußt wie kolloidale Suspensionen oder irreversible Hydrosole. „Die meisten reversiblen Kolloïde sind unempfindlich gegen geringfügige Elektrolytzusätze, z. B. Molybdänsäure, Wolframsäure, Gummi, Eiweiß, Gelatine; sie werden durch Zusätze nicht gefällt oder erleiden reversible Fällung, die nach Entfernung des Fällungsmittels wieder rückgängig gemacht werden kann."[117]) Dieser Zustand ist gerade das Gegenteil von dem, was man nach der Oberflächenspannungstheorie erwarten sollte

13. Zusammenfassung.

1. Nichtelektrolyte sowohl als Elektrolyte können physiologisch tätig sein. Daß jeder chemische Vorgang zwichen Ionen vorgeht, und daß Moleküle daran nicht teilnehmen, ist noch nicht bewiesen worden. Daher ist der Versuch *Mathews'*, die Giftigkeit solcher Nichtelektrolyte wie Chloroform, Amylnitrit etc. durch die Annahme zu erklären, daß sie langsam dissociieren und kleine Quantitäten äußerst giftiger Ionen liefern, scheinbar eine Folge der vorgefaßten Idee, daß alle chemischen Vorgänge ionische sein müssen. Viele Nichtelektrolyte erleiden eine langsame Zersetzung und liefern dissociierbare (oder ionisierbare) Verbindungen. *Mathews* bemerkt nicht den Unterschied zwischen der Ionisation eines Elektrolyts in Lösung und der langsamen Zersetzung eines Nichtelektrolytes in Elektrolyte.

2. Gewisse Voraussetzungen über Beziehungen zwischen der physiologischen Wirkung und den physikochemischen Eigenschaften der Ionen sind noch nicht bewiesen worden. *Mathews'* Idee von der Beziehung zwischen Atomvolumen und physiologischer Wirkung ist sicher unrichtig, und bestätigt die experimentelle Evidenz gegenwärtig nicht, daß die Beziehung in dieser oder in einer ähnlichen Form wahrscheinlich ist.

3. Wenn wir annehmen, daß ein Ion seine physiologische Wirkung in der von *Mathews* beschriebenen Weise ausübt, so ist die Lösungstension des Ions ein seine physiologische Wirkung beeinflussender Faktor. Diese Beziehung zwischen Lösungstension und physiologischer Wirkung ist eine natürliche Folge der Annahme, daß das Ion und nicht das Atom oder Molekül physiologisch tätig sei, und kann daher natürlich nicht zum Beweis der ursprünglichen Annahme herangezogen werden. Überdies könnte diese Beziehung, wenn sie überhaupt existiert, selbst dann bestehen, wenn bewiesen ist, daß das Atom und nicht das Ion das aktive Glied in der physiologischen Tätigkeit ist.

[116]) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 22, Tafel I; *J. W. McBain* und *M. Taylor* (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, XLIII, S. 321, 1910) haben elektrische Leitfähigkeitsversuche an Seifenlösungen gemacht. Sie bemerken: „Einstweilen seien hier einige Daten angeführt, die im Gegensatz zu der Ansicht *Krafft's* unzweifelhaft beweisen, dass die normalen Seifen in konzentrierter Lösung keine Kolloïde sind."

[117]) *Zsigmondy*, loc. cit., S. 23.

4. Die Wichtigkeit der chemischen Zusammensetzung eines Ions als ein Faktor zur Bestimmung seiner physiologischen Wirkung wird von manchen Forschern unterschätzt.

5. *Mathews'* Theorie der Natur der physiologischen Wirkung der Ionen enthält Elemente von Unsicherheit, insofern als er mit Voraussetzungen über die möglichen Reaktionen zwischen einem Ion und einem Kolloïdteilchen arbeitet und die ultimate Konstitution der Ionen und Kolloïdteilchen heranzieht, was wegen der Unvollkommenheit unserer gegenwärtigen Kenntnis dieser Zustände der Materie noch nicht berechtigt ist. Die Einleitung von *Bredig's* Oberflächenspannungstheorie als Erklärung der Zähigkeitsänderungen der einleitenden Koagulation von Kolloïden durch Elektrolyte ist gewagt. Ob in der Oberflächenspannung von Elektrolyten hervorgerufene Änderungen irgend eine Rolle in der Koagulation der Kolloïde spielen, wird von vielen in Frage gestellt. Änderungen der Oberfläche eines protoplasmischen Teilchens können oft gerade so gut durch Änderungen im osmotischen Druck innerhalb und außerhalb des Teilchens erklärt werden, und überdies können solche Änderungen von Nichtelektrolyten sowohl als von Elektrolyten hervorgerufen werden.

OPTISCHE ANTIPODEN.

Eine Übersicht

von *E. Poulsson*, Professor der Pharmakologie an der Universität Christiania.

Im Jahre 1815 entdeckten *Biot* und *Seebeck*,[1]) daß viele organische Verbindungen die Eigenschaft haben, das polarisierte Licht nach rechts oder links zu drehen. Man bezeichnete derartige Substanzen als optisch aktiv und fand bald heraus, daß jeder dieser Körper bei der gleichen Temperatur, in der gleichen Konzentration und unter sonst gleichen Umständen immer dieselbe Drehung aufwies, die also der betreffenden Verbindung eigentümlich und verschieden von der anderer aktiver Körper war. Der Drehungswinkel oder die *spezifische Rotation* war also für jeden aktiven Körper eine konstante Größe, eine spezifische Eigenschaft, die von Besonderheiten in seinem chemischen Bau abhängig sein mußte.

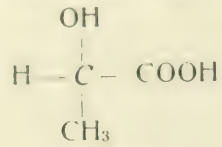
Etwa in die Mitte des vorigen Jahrhunderts (1848—1853) fallen *Pasteurs* berühmte Untersuchungen über die Weinsäuren. Er machte folgende Beobachtung: Überließ man eine Lösung eines Salzes der aktiven „Traubensäure" der freiwilligen Verdunstung bei niedriger Temperatur, so schieden sich zwei Formen von Kristallen ab, die insofern asymmetrisch waren, als eine bestimmte kleine Kristallfläche bei einigen Kristallen rechts, bei anderen links lag. Nachdem diese beiden Formen mechanisch von einander gesondert waren, zeigte es sich, daß die Kristalle, die die erwähnte Fläche rechts hatten, das polarisierte Licht nach rechts drehten, während die anderen es ebensostark nach links drehten. Wurden gleiche Gewichtsmengen der aus den Salzen dargestellten Säuren in Wasser gelöst und die Lösung zu rascher Kristallisation eingedampft, so schied sich wieder die optisch inaktive Säure aus. Damit war es zum ersten Mal er-

[1]) *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., Berlin, 1897, S. 6.

wiesen, daß eine aktive Substanz unter zwei Formen auftreten kann, die jede das polarisierte Licht gleich stark nach ihrer Seite drehen und zusammen eine optisch inaktive Verbindung ergeben.

Einige Zeit später (1860) äußerte *Pasteur* den Gedanken, daß diese merkwürdige Einwirkung auf das polarisierte Licht ihre Ursache in einem asymmetrischen Bau der Moleküle der optisch aktiven Körper haben müßte. Doch war es bei dem damaligen Stand der Chemie nicht möglich tiefer in die Frage einzudringen, worin diese Unregelmäßigkeit bestehen könnte. Die Antwort gaben im Jahre 1874 gleichzeitig und unabhängig von einander *van't Hoff* und *Le Bel* in der Hypothese von dem *asymmetrischen Kohlenstoffatom*.

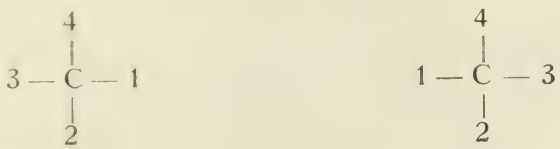
Darunter versteht man bekanntlich ein Kohlenstoffatom, dessen 4 Affinitäten an vier untereinander verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden sind. Als Beispiel dafür läßt sich die in den Muskeln (und in Liebigs Fleischextrakt) vorkommende Fleischmilchsäure anführen, deren Formel man folgendermaßen hinschreiben kann:



Wie man leicht sieht, ist hier das centrale (Kursiv gesetzte) Kohlenstoffatom asymmetrisch, indem es von 4 verschiedenen Gruppen OH, COOH, CH_3 und H umgeben ist.

Die Hypothese von der Bedeutung des asymmetrischen Kohlenstoffs für die optischen Eigenschaften hat eine glänzende Bestätigung dadurch erfahren, daß man in allen bisher untersuchten aktiven Verbindungen solche Kohlenstoffatome gefunden hat. Aber es gibt auch zahlreiche organische Verbindungen, die asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und doch ohne Einfluß auf das polarisierte Licht sind. Für diese Fälle ist die Erklärung die, daß entweder im selben Molekül zwei (oder mehr) asymmetrische Atome, deren Wirkung sich gegenseitig aufhebt, enthalten sind, oder sie bestehen aus zwei Hälften, die das Licht gleich stark nach jeder Seite drehen.

Die letzte Klasse von Körpern soll hier näher betrachtet werden. Geometrisch verhält sich jede Hälfte eines inaktiven Körpers dieser Art zur anderen wie ein Spiegelbild oder wie die rechte zur linken Hand. Der Unterschied läßt sich in folgender Figur veranschaulichen, wo die verschiedenen Atomgruppen zur leichteren Übersicht durch Zahlen ersetzt sind.



Von zwei solchen Körpern wird jeder das polarisierte Licht gleich stark nach seiner Seite drehen, und wenn sie vereinigt werden, werden sich ihre Wirkungen gegenseitig aufheben wie plus und minus. In ihrem Verhältnis zu einander bezeichnet man sie bekanntlich als *optische Antipoden*, und die optisch unwirksame Verbindung, die bei der Vereinigung der Antipoden entsteht, nennt man *racemisch*. Die Theorie verlangt, daß, gleichwie jedes Ding sein Spiegelbild hat, auch jede optisch wirksame Verbindung ihren Antipoden habe und daß diese zusammen einen racemischen Körper ergeben

müssen. In vielen Fällen kennt man bereits alle drei Formen, in andern bisher erst eine oder zwei.[2])

Die Hypothese von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist grundlegend für die moderne Stereochemie. Auch für die Physiologie und Medizin ist sie von großer Wichtigkeit, denn es zeigt sich, daß nicht nur das Licht, sondern auch niedere wie höhere Organismen in vielen Fällen zwischen den Antipoden zu unterscheiden vermögen, sich ihnen gegenüber ganz verschieden verhalten und in verschiedener Weise von ihnen beeinflußt werden. Im folgenden soll eine gedrängte Übersicht über das Wichtigste, was man bisher von diesem Verhalten weiß, gegeben werden.

Unsere erste Kenntnis der physiologischen Eigentümlichkeiten der Antipoden und racemischen Körper verdanken wir wieder *Pasteur,* welcher beobachtete, daß, wenn der Schimmelpilz Penicillium glaucum in Lösungen eines Salzes der racemischen, optisch inaktiven Weinsäure („Traubensäure") wuchs, die Lösung allmählich optisch aktiv und linksdrehend wurde. *Pasteur* erkannte gleichzeitig auch die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung: der Pilz hatte von der racemischen Säure nur die rechtsdrehende Hälfte verzehrt, den Antipoden dagegen nicht benützen können, der daher in der Lösung zurückblieb und sie linksdrehend machte. Später hat man beobachtet, daß auch viele andere Schimmelpilze von verschiedenen racemischen Säuren und anderen ähnlichen Verbindungen nur oder jedenfalls vorwiegend die eine Hälfte aufzehren, und darin eine wertvolle Methode zur Spaltung racemischer Körper gefunden.

Später sind von *E. Fischer* analoge Beobachtungen über das Verhalten von Hefezellen gegenüber Kohlehydraten gemacht worden. So gärt bekanntlich der gewöhnliche rechtsdrehende Traubenzucker sehr leicht unter Entwicklung von Alkohol und Kohlensäure, während sein linksdrehender Antipode nicht gärungsfähig ist. Dasselbe ist der Fall bei einer Reihe anderer Zuckerarten, die nur in der rechtsdrehenden Form gären. Die Hefezellen oder ihre Fermente wählen also mit großer Bestimmtheit. Sie sind, wie *Fischer* es ausdrückt, in geometrischer Hinsicht vortrefflich orientiert. Dies ist um so auffallender, als sie sich algebraisch leicht täuschen lassen, denn Zuckerarten mit 3 und mit 9 C gären ebenso leicht wie solche mit 6 C.

Wir stehen also vor der Tatsache, daß lebende Organismen oder Fermente mehr von der molekularen Geometrie als von der Zusammensetzung eines Nahrungsstoffes abhängig sind.[3]) Jedes Ferment vermag nur auf Verbindungen zu wirken, deren Atome eine ganz bestimmte Anordnung haben. Das Ferment und der Körper, der gespalten werden soll, müssen, um *Fischers* oft gebrauchtes Bild anzuführen, zu einander passen wie Schlüssel und Schloß. *Pasteur* macht dies anschaulich durch den Vergleich mit einer Schraube, deren Windungen rechts- oder links herum verlaufen und die nur zu einer Schraubenmutter mit entsprechend verlaufenden Windungen passen,[4]) ein Vergleich, der uns zu der Vorstellung führt, daß auch die betreffenden Fermente einen asymmetrischen Bau haben, der dem der Substanz, die sie spalten, entspricht.

[2]) Es ist hinzuzufügen, daß obige Darstellung sehr schematisch ist. Enthält eine Verbindung mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so kann durch Addition oder Subtraktion der Wirkungen der verschiedenen Gruppen eine größere Anzahl aktiver Modifikationen entstehen, von denen je zwei als Antipoden zusammengehören, und ebenso können durch Kompensation mehrere inaktive Formen auftreten. (Siehe hierüber: *Landolt:* Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., Berlin, 1897, S. 45.)

[3]) *E. Fischer,* Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie. Berlin, (1894), S. 25.

[4]) Cit. nach *Brion.* Zeitschr. f. physiolog. Chemie, (1898). Bd. 25. S. 297.

Dieses Verhalten ist von größter biologischer Bedeutung, denn was für die Alkoholgärung gilt, muß zweifelsohne auch für andere Gärungen und alle Umsetzungen gelten, die durch Fermente, d. h. durch den Stoffwechsel der Organismen überhaupt, bewirkt werden. Daß dies der Fall ist, haben bereits viele Untersuchungen bestätigt. So fand *Brion*,[5]) daß l-Weinsäure im Organismus des Hundes viel leichter verbrannt wird als d-Weinsäure, denn von ersterer fand er im Urin nur 2—6 %, von letzterer bis zu 30 % wieder. Entsprechende Unterschiede finden sich bei den *Kohlehydraten* wieder. Nach *E. Fischers* Versuchen mit Arabinose wurde die linksdrehende Form bei Tieren leichter assimiliert als die rechtsdrehende. Eine männliche Versuchsperson, die die racemische Form dieser Zuckerart erhielt, schied im Urin vorwiegend den rechtsdrehenden Teil aus, während der Antipode verschwand, d. h. in seinem Körper verbrannt wurde. Ein sehr wichtiger Unterschied war ferner, daß nur l-Arabinose zur Glykogenbildung führte (bei Kaninchen). Derselbe Unterschied findet sich auch bei einer anderen Zuckerart, der Mannose, deren l-Form bei Kaninchen assimiliert wird, während die rechtsdrehende Form zum großen Teil unbenutzt im Urin ausgeschieden wird.

Ähnliche Verhältnisse scheinen sich auch bei den *Eiweißstoffen* geltend zu machen, doch befinden sich die Untersuchungen darüber noch im Anfangsstadium. Bekanntlich hat *Emil Fischer* kürzlich mit Hilfe neuer Methoden mehrere Abbauprodukte des großen Eiweißmoleküls in Gestalt von Aminosäuren, die sich als optisch aktiv erwiesen, darstellen können. Hand in Hand mit der Analyse gingen synthetische Versuche, bei denen aus den Aminosäuren zusammengesetzte Verbindungen aufgebaut wurden, die als Polypeptide bezeichnet wurden und die von größtem Interesse sind, denn je weiter die Synthese fortschreitet, d. h. je mehr Aminosäuren zusammengefügt werden, in umso höherem Grade nehmen diese Verbindungen Eigenschaften an, die an die komplizierte Mischung von Spaltungsprodukten erinnern, die wir Peptone nennen.[6]) Auch künstlich kann man Aminosäuren und daraus Polypeptide darstellen, doch unterscheiden sich diese von den aus Eiweiß gewonnenen dadurch, daß sie racemisch sind. Bei Verdauungsversuchen mit Punkrenssaft zeigt es sich nun, daß die Hydrolyse asymmetrisch stattfindet, so daß nur die eine Hälfte des Racemkörpers angegriffen wird, und als Produkte der Spaltung erhält man stets die Aminosäuren, die den im natürlichen Eiweiß enthaltenen entsprechen.[7]) Dieselbe Wirkung auf racemische Polypeptide zeigen zugleich Organextrakte und -Preßsäfte.[8]) Endlich ist auch das Verhalten der racemischen Aminosäuren und Polypeptide in Fütterungsversuchen an Tieren geprüft worden.[9]) Die sehr bemerkenswerten Versuchsergebnisse lassen sich in Kürze dahin zusammenfassen, daß beide Komponenten verbrannt werden können, wenn sie nur in kleinen Mengen zugeführt werden. Steigert man dagegen die Menge der verfütterten racemischen Aminosäuren, dann findet man, daß der tierische Organismus die beiden Komponenten nicht gleich gut verarbeitet, indem derjenige Teil des Racemkörpers, welcher der in der Natur *nicht* vorkommenden optisch aktiven Komponente entspricht, wenigstens

[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 25, S. 290.

[6]) *Abderhalden und Teruuchi.* Ibidem. Bd. 47, S. 159.

[7]) *Emil Fischer und Emil Abderhalden.* Ibidem Bd. 46, S. 54.

[8]) *Abderhalden und Kautsch.* Ibidem Bd. 48, S. 557.

[9]) *Wohlgemuth,* B B. XXXVIII. S. 2064, (1905). Cit. nach *Abderhalden u. Teruuchi,* Ibidem Bd. 47, S. 151, (1906). *Abderhalden und Samuely,* Ibidem Bd. 47, S. 346—349, (1906). *Abderhalden und Bobkin,* Ibidem Bd. 47, S. 391, (1906). *Abderhalden und Kautsch,* Ibidem Bd. 48, S. 557, (1906).

teilweise zur Ausscheidung gelangt.[10]) Der Organismus ist also auch hinsichtlich der Eiweißassimilation bis zu einem gewissen Grade auf bestimmte optische Formen eingestellt.

Schon die Geschmacksnerven können in einzelnen Fällen zwischen den einander entsprechenden optischen Formen unterscheiden. So schmeckt d-Asparagin süß, währen l-Asparagin keinen ausgeprägten Geschmack besitzt, und Glutaminsäure hat einen charakteristischen Geschmack, l-Glutaminsäure dagegen ist ohne Geschmack.

Auch viele Alkaloïde und andere aus Pflanzen gewonnene wichtige Substanzen enthalten asymmetrische Kohlenstoffatome und kommen in rechts- und linksdrehenden Formen vor, die in ihrer Wirkung verschieden sein können.

Das gewöhnliche aus den Blättern der Kokapflanze gewonnene *Kokain* ist linksdrehend, kann aber ohne Schwierigkeit in den rechtsdrehenden Antipoden übergeführt werden. Letzteres lähmt die Gefühlsnerven rascher und vollständiger als das gewöhnliche Kokain, hat aber doch praktisch keinen Vorteil vor diesem, da die Anaesthesie rascher schwindet. Was die Giftigkeit (Wirkung auf das Centralnervensystem) anlangt, so verhalten sie sich gleich.[11])

Vor nicht langer Zeit hat man die überraschende Erfahrung gemacht, daß das *Atropin*, das man immer als das Hauptalkaloïd in den bekannten offizinellen Solanaceen (Atropa Belladonna, Hyoscyamus niger und Datura Stramonium) betrachtet hat, in den genannten Pflanzen entweder gar nicht oder nur in verschwindenden Mengen vorkommt. In Wahrheit enthalten diese Pflanzen hauptsächlich ein anderes Alkaloïd, das Hyoscyamin, das indessen sehr leicht verändert wird und bei den chemischen Eingriffen der Gewinnung zum größten Teil in Atropin übergeht. Es hat sich nun herausgestellt, daß der Unterschied zwischen den beiden Alkaloïden nur der ist, daß sie optische Varianten sind. Das in den Pflanzen vorkommende Alkaloïd ist das linksdrehende l-Hyoscyamin; während der Darstellung geht es teilweise in d-Hyoscyamin über, und die Antipoden verschmelzen zu dem racemischen Alkaloïd, das Atropin genannt wird. Durch Lösung in Wasser wird die Verbindung wieder zerlegt. Eine Atropinlösung ist also aus gleichen Teilen d- und l-Hyoscyamin zusammengesetzt, und es ist daher von Interesse zu wissen, ob beide die gleiche Wirkung haben. Jüngst von *Cushny*[12]) angestellte Untersuchungen zeigen, daß dies nicht der Fall ist, und daß die für die Praxis so wichtigen Wirkungen auf Drüsen und aufs Auge äußerst verschieden sind. Die Schweiß- und Speichelabsonderung, die Weite der Pupille und die Accommodation werden sehr stark vom l-Hyoscyamin beeinflußt, aber fast gar nicht vom d-Hyoscyamin. Die charakteristischen peripheren Wirkungen kommen also fast allein auf Rechnung des linksdrehenden Teiles. Auf das Centralnervensystem der Säugetiere wirken beide Alkaloïde in gleicher Weise, bei Fröschen ruft das rechtsdrehende Alkaloïd eine stärkere Erhöhung der Reflexerregbarkeit hervor.

Für ein anderes in derselben Pflanzenfamilie vorkommendes Alkaloïd, *Skopolamin*, oder *Hyosin*, das auch in den drei Formen auftreten kann, haben *Cushny* und *Peebles*[13]) ganz analoge Verhältnisse gefunden. Die Wirkung auf die peripheren Nerven hing

[10]) *Abderhalden und Schittenhelm*, Ibidem Bd. 51, S. 324, (1902).
[11]) *Poulsson*, Arch. f. exp. Path., Bd. 27, S. 307.
[12]) Journ. of Physiology. Fol. XXX, S. 76, (1903).
[13]) Journ. of Physiology. Fol. XXXII, S. 501, (1905).

fast allein von dem linksdrehenden Alkaloid ab, während die Wirkung auf das Centralnervensystem bei beiden Antipoden die gleiche war.

Auch *Nikotin* ist jetzt in beiden optischen Formen dargestellt worden. *Mayor*,[14]) der es physiologisch untersucht hat, kam zu dem Resultat, daß das natürliche, in der Tabakspflanze vorkommende Alkaloid, l-Nikotin, doppelt so giftig ist wie das künstlich dargestellte d-Nikotin, und daß die Krämpfe, die diese Antipoden hervorrufen, einen von einander verschiedenen Charakter haben.

Seit undenklichen Zeiten haben die Laurus Camphora-Wälder Ostasiens die Welt mit *Kampfer* versorgt. Nachdem die Japaner durch den Krieg mit China in den Besitz der Insel Formosa, der wichtigsten Heimatsstätte des Kampferbaums, gelangt sind und die Herstellung zum Staatsmonopol gemacht haben, ist der Preis gestiegen und erhöhte sich noch weiter nach dem Kriege mit Rußland. Gleichzeitig sind die früher mißglückten Bestrebungen, auf synthetischem Wege Kampfer herzustellen, wieder aufgenommen und schließlich von Erfolg gekrönt worden.

Der künstliche Kampfer hat dasselbe Aussehen und denselben aromatischen Geruch wie das aus dem Kampferbaum gewonnene Produkt, ist aber doch nicht identisch damit. Es wiederholt sich dasselbe, was oben bei der Besprechung der Aminosäuren erwähnt worden ist. Die Natur baut asymmetrisch und begnügt sich mit dem einen Antipoden, während man im Laboratorium in der Regel racemische Körper erhält. Der natürliche Kampfer dreht das polarisierte Licht nach rechts, während der künstliche Kampfer optisch unwirksam ist, weil er aus gleichen Teilen rechts- und linksdrehender Substanz besteht.

In der Industrie hat der künstliche Kampfer schon viel Verwendung gefunden, und selbstverständlich ist es zugleich von großem Interesse zu erfahren, ob die Antipoden auch in diesem Falle verschiedene physiologische Wirkung haben. Hierüber liegen bereits einige Untersuchungen vor, die sich mit dem Einfluß auf das Herz, auf die Atmung und mit der Wirkung auf das Centralnervensystem beschäftigen. Bekanntlich besteht die wesentlichste medizinische Bedeutung des Kampfers darin, daß er stimulierend auf das geschwächte Herz wirkt (während das normal arbeitende Herz nicht merkbar beeinflußt wird). Bei Fröschen läßt sich leicht durch narkotische Mittel eine künstliche Herzschwäche herbeiführen. Injiciert man subcutan einige wenige Centigramm Chloralhydrat, so wird das Tier bald träge, fällt in Betäubung und nach einer oder mehreren Stunden entwickelt sich eine zunehmende Herzschwäche, die schließlich zum Herzstillstand führt. Mit Hilfe von Kampfer kann man selbst bei weit vorgeschrittener Vergiftung die Herzarbeit verbessern; bisweilen gelingt es rhythmische Kontraktionen hervorzurufen, selbst wenn die Chlorallähmung schon ganz entwickelt ist und das Herz einige Minuten stillgestanden hat. Bei vergleichenden, auf diese Weise ausgeführten Versuchen fand *Hämälainen*,[15]) daß der gewöhnliche, rechtsdrehende Kampfer eine stärker erregende Wirkung auf das Herz hatte als der linksdrehende, und daß letzterer niemals vermochte, das stillstehende Herz wieder zum Leben zu erwecken. *Langgaard* und *Maas*[16]) finden, daß die Wirkung auf das Centralnervensystem, die sich bei Säugetieren in Krämpfen äußert, bei dem linksdrehenden Kampfer schwächer ist als bei dem rechtsdrehenden, während die racemische Verbindung eine Mittelstellung einnimmt. Zum

[14]) Siehe *Pictet*, Arch. f. Pharmacie, Bd. 244, S. 385, (1906).
[15]) Skandinavisches Archiv für Physiologie, Bd. 21, S. 64, (1908).
[16]) Therapeutische Monatshefte (1907), S. 573.

selben Resultat führten Untersuchungen über den Einfluß auf die Respiration; diese wurde von allen drei Kampferarten qualitativ in gleicher Weise beeinflußt (vermehrte Frequenz, vergrößertes Respirationsvolum), am stärksten jedoch von der linksdrehenden Form. Einen analogen Ausfall hatte *Groves*[17]) Bestimmung der Giftigkeit für Frösche; die tödliche Dosis war von d-Kampfer 3,1—3,2 mg, von l-Kampfer 2,3 mg und von dem racemischen, synthetischen Kampfer ungefähr 2,7 mg pro Gramm Körpergewicht.

Wenn einer der großen Chemiker, die vor 2—3 Menschenaltern lebten, die Stätte seiner früheren Wirksamkeit besuchen oder einen Blick in die Hefte einer Fachzeitschrift werfen könnte, würde er Schwierigkeit haben seine Wissenschaft wiederzuerkennen. Namentlich die synthetische Chemie hat viele Schranken durchbrochen, von denen man früher glaubte, die Natur selber habe sie errichtet. Als *Wöhler* die Synthese des Harnstoffs fand, kam ihm die Entdeckung beinahe unglaublich vor und er zögerte mehrere Jahre mit der Veröffentlichung (1828), weil es ihm und seinen Zeitgenossen für ein Naturgesetz galt, daß ein organischer Körper dieser Art, eins der Stoffwechselprodukte des Körpers, nur mit Hilfe der „Lebenskraft" des Organismus gebildet werden und außerhalb des Körpers nicht nachgemacht werden könnte. Seine eigne Überraschung geht aus seinem Brief an Berzelius hervor, dem er sich in folgenden amüsanten Zeilen anvertraut: „Ich kann, so zu sagen, mein chemisches Wasser nicht halten, und muß Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Thier, sei es ein Mensch oder ein Hund, nöthig zu haben." [18])

Die Zeiten haben sich geändert. Jetzt erfahren wir mit großer Ruhe und ohne Verwunderung, daß bald das eine, bald das andere von tierischen oder pflanzlichen Produkten aus den chemischen Laboratorien bezogen werden kann. Wie alltäglich uns so etwas auch vorkommen mag, so muß es uns doch mit einem Gefühl des Triumphes erfüllen, wenn wir die erst wenige Jahre alte Geschichte des *Advenalins* oder *Supravenins* verfolgen. Kaum 10 Jahre sind seit seiner Entdeckung verstrichen und schon ist seine Konstitution völlig bekannt und die synthetische Darstellung vollbracht — doch nicht ohne Schwierigkeiten, die uns wieder auf das Verhältnis zwischen den optischen Antipoden führen und von neuem lehren, daß die Natur oft nur Brauch für den einen Antipoden hat, während die Chemie mit ihren Nachahmungsversuchen sie beide vereinigt erhält. Das aus den Nebennieren gewonnene Advenalin ist nämlich linksdrehend, während das zuerst hergestellte synthetische Supravenin racemisch war und sich seinem natürlichen Vorbild gegenüber als weniger wirksam erwies. Durch Untersuchungen von *Cushny*,[19]) *Abderhalden*, *Franz Müller*[20]) u. a. ist die Ursache dafür jetzt klargestellt. Die beiden Antipoden sind in physiologischer Hinsicht höchst verschieden; die gefäßverengernde und wahrscheinlich auch alle die übrigen charakteristischen Wirkungen kommen fast ausschließlich dem linksdrehenden Antipoden zu, während der rechtsdrehende nur wenig wirksam ist. Es ist nun geglückt,[21]) die racemische Verbindung in die beiden Komponenten zu zerlegen. Das Verfahren ist sehr einfach und beruht darauf, daß d-weinsaures l-Supravenin beinahe unlöslich in Methylalkohol ist,

[17]) The Journ. of exp. Pharmacology and Experimental Therapeutics Vol. I, S. 445, (1910).

[18]) *Hiortdahl*, Franstilling af Kemiens Historie, III, 5, 72, Christiania (1907).

[19]) Journal of Physiology Vol. XXXVII, S. 130. (1908).

[20]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 48, S. 184; Bd. 49, S. 22 u. 129; Bd. 51, S. 118; Bd. 52, S. 404, (1908—1909).

[21]) *Flächer*, Ibidem Bd. 48, S. 189, (1908—1909).

während das entsprechende Salz des d-Supravenins leicht löslich ist. Auf diese Weise können die beiden Antipoden von einander getrennt werden; das gewonnene linksdrehende Produkt erweist sich in jeder Hinsicht, chemisch wie physiologisch, als identisch mit dem Advenalin der Nebennieren.

In Kürze ist hier über das Wichtigste berichtet, was man bisher über das Verhalten optischer Antipoden in physiologischer Hinsicht weiß. Fortgesetzte Untersuchungen auf diesem Gebiete werden von großem theoretischen Interesse und vielleicht auch von praktischer Bedeutung sein. Mehrere unserer wichtigsten aus dem Pflanzenreiche stammenden Arzneimittel, wie *Morphin*, *Hydrastin*, *Pilokarpin* und *Santonin* sind nämlich optisch aktiv. Es ist gewiß nur eine Frage der Zeit, daß es gelingt die Antipoden darzustellen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß diese in ihren Wirkungen wertvolle Abweichungen von den jetzt bekannten Formen zeigen werden.

DIE WIRKUNG DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN AUF DIE KEIMUNG.

Von *Henri Micheels.*

Einleitung.

J. H. van't Hoff[1]) hat mit Recht gesagt, daß die gegenwärtige Physico-Chemie in der Hauptsache auf zwei Grundlagen beruht: der *Theorie der Lösungen,* die im wesentlichen nur eine Erweiterung des *Avogadroschen* Gesetzes auf die Lösungen ist, und zweitens der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Fragen. Daraus ist ersichtlich, welch große Bedeutung den wie auch immer kleinen Beiträgen zur Vervollkommnung unserer Kenntnis der Lösungen anhaftet.

Ich habe in den letzten Jahren methodische Untersuchungen über den Einfluß der Elektrolyt-Lösungen auf die Keimung von Samenkörnern angestellt, und die vorliegende Arbeit ist der Prüfung dieses Einflusses bei gewissen, in Wasser gelösten Elektrolyten gewidmet.

Die erhaltenen Resultate haben nicht nur Interesse, weil sie die Wirkungen dieser Lösungen auf lebende Wesen, d. h. hier auf die Pflanzen, die man damit begießt, zeigen, sondern auch, indem sie infolge dieses Umstandes uns erkennen lassen, daß viele von den durch die Pflanzen aufgenommenen Nahrungsstoffen mehr oder weniger konzentrierte wässrige Elektrolytlösungen sind; ferner zeigen sie die Tatsache, daß die Germinationen, indem sie als Reagentien wunderbarer Empfindlichkeit und sehr großer Präzision wirken, uns in physico-chemischer Hinsicht seltsame Angaben liefern.

Man könnte voraussagen, daß die Pflanzen-Physiologie, ähnlich der Ackerbaukunde in anderer Verbindung, aus den von mir angestellten Untersuchungen ihre besonderen Vorteile ziehen könnte. Was die Verwendung von lebenden Reagentien betrifft, so hat sich diese schon längst erwiesen, und brauche ich wohl nur an die

[1]) *J. H. Van 't Hoff,* La chemie physique et ses applications (Trad. de A. Corvisy) Paris (1903).

bereits veralteten Arbeiten von *H. Coupin*,[2]) die ganz kürzlichen von *M. Yegounow*[3]) sowie die von mir in Zusammenarbeit mit dem Physiker *P. De Heen*[4]) vor kurzem herausgegebenen zu erinnern.

In den nachstehend beschriebenen Untersuchungen waren die Materialien und verwendeten Reagentien der Gegenstand größter Aufmerksamkeit; das lösende Wasser wurde von einem Destillationsapparat bezogen, bei dessen Konstruktion alle anderen Materialien außer Glas vermieden worden waren. Von den benutzten Lösungen kann man sagen, daß sie alle Garantie für Reinheit boten.

Zur Keimung habe ich aus verschiedenen Gründen nur Weizenkörner benutzt. Erstens stellen diese eine Pflanze von größter ökonomischer Wichtigkeit dar, und zweitens sind sie eine sehr widerstandsfähige und gemeine Art, mit deren Keimung ich mich schon in meinen früheren Arbeiten viel beschäftigt habe und die mir infolgedessen, wenn ich mich so ausdrücken darf, vertrauter ist.

Meine Methode war höchst einfach. Bevor die Weizenkörner dem Einfluß der Lösungen unterworfen wurden, erfuhren sie eine mindestens vierundzwanzig-stündige Einweichung in destilliertem Wasser, um den Hydrotonus hervorzutreiben. Bei der Wahl der Körner ist darauf Sorgfalt gelegt worden, daß nur wohl-konstituierte und unter sich gleiche Exemplare genommen wurden, die man auf ein großmaschiges Gewebe[5]) über der betreffenden Flüssigkeit legte. Nach einer gewissen Zeit nahm man die Samenkörner zurück, maß und wog sie. Die Kristallisationsgefäße enthielten genau 1000 ccm Flüssigkeit.

Die Untersuchungen habe ich durchgeführt am physikalischen Institut der Universität zu Lüttich. Die Keimexperimente wurden in einem großen Glaskasten, der besonders zu diesem Zweck konstruiert worden war, vorgenommen.

Ich muß an dieser Stelle Herrn Prof. *De Heen*, dem Direktor dieses Instituts, für sein freundliches Entgegenkommen, sowie die Ermutigungen, die er mir beständig hat zuteil werden lassen, Dank sagen.

Die vorliegende Arbeit ist ein Bericht meiner Untersuchungen über den Einfluß der nicht vom galvanischen Strom durchflossenen Elektrolytlösungen. Sie umfaßt drei Kapitel. Im ersten werden die vorliegenden Objekte, die Samen und die Lösungen untersucht, im zweiten und dritten die Resultate der angestellten Experimente berichtet und diskutiert, u. zw. zuerst diejenigen mit einfachen wässrigen Lösungen, dann die mit komplizierteren Lösungen.

In einem künftigen Aufsatz hoffe ich eine eingehende Behandlung der Wirkung von Elektrolytlösungen auf die Keimungen, wenn noch der Strom hinzukommt, zu geben.

---

[2]) *H. Coupin*, Sur la sensibilité des végétaux supérieurs à des doses très faibles de substances toxiques, in C. R. Acad. Sc. (11. 3. 1901).

[3]) *M. Yegounow*, Les réactifs vivants et la diffusion, in C. R. Acad. Sc. (22. 7. 1907).

[4]) *H. Micheels und P. De Heen*, Sur l'eau distillée et les cultures aqueuses im Bull. Acad. R. de Belgique, Classe des Sciences, (1905). — Action de la solution colloïdale d'étain sur les graines en germination, Ibid. No. 7 (1905). — Note relative au mode d'action excitatrice exercée par les courants sur la germination Ibid. No. 7 (1905). — Comparaison entre l'aluminium, le zinc et le charbon de cornue, au point de vue de leur action, comme électrodes, sur la germination. Ibid. No. 8 (1905). — Note au sujet de l'action des sels d'aluminium sur la germination. Ibid. No. 11 (1905) etc.

[5]) Dieses Gewebe war aus sehr dünnem gestickten Canevas, dessen Appretur vorher entfernt worden war.

1. Kapitel.

Samen und Lösungen.

Wenn wir eine Anzahl Samen mit der wässerigen Lösung eines Elektrolyten in Berührung bringen, so geben wir dem Elektrolyten gewöhnlich außer dem Lösungsmittel noch nichtdissozierte Elektrolytmoleküle sowie freie Ionen zu.

Es handelt sich zuerst also darum, sich Rechenschaft über die Natur der vorliegenden Objekte zu geben, d. h. über den Organismus einerseits und über die Lösungen anderseits.

Der Organismus. — Wir müssen bemerken, daß es sich hier nicht um einen Weizensamen, wie er aus der Ähre kommt, handelt, sondern um ein Korn, d. h. die trockene Frucht, eine Caryopse. Der Samen ist in der Frucht enthalten, und beide haben ihre eigenen Gewebe, wie eng auch immer auf einander angewendet. Dieser Samen besitzt, wie wir wissen, ein amylaciertes Albumin.

Wie ich oben gesagt habe, sind, um Keimung hervorzurufen, die Weizenkörner einen oder zwei Tage lang in destilliertem Wasser aufgeweicht worden, so daß das Wasser den Keim durchtränkte und seine Lebensfähigkeit aktivierte, was ihm gestattete, sich von den zur Verfügung stehenden Reservestoffen zu nähren.

Ich unterlasse es, hier eine Beschreibung der Struktur des Kornes oder der verschiedenen Stadien der Keimung zu geben, und beschränke mich lediglich darauf, auf eine interessante physiologische Eigentümlichkeit der äußeren Gewebe hinzuweisen.

Erst kürzlich, i. J. 1907, hat *Brown* [6]) bei seinen Forschungen über die Gerstenkörner zeigen können, daß dieselben mit einer halbdurchlässigen Membran versehen sind, welche Wasser und jodizierte Jodlösung ins Innere des Kornes gelangen läßt, den Eintritt von Schwefel- und Salzsäure aber, sowie aller wässerigen Salzlösungen, die der Forscher angewendet hatte (Kupfersulfat, Eisensulfat, Kaliumbichromat, Silbernitrat etc.), verhindert. Die genannten Substanzen konnten selbst dann nicht eindringen, als die Körner bereits 3 Tage lang in ihren 5% igen Lösungen gelegen hatten. Als Ursache für diese elektive Eigenschaft gibt *Brown* den Spermodermus an, nicht aber „die Tätigkeit des lebenden Protoplasmas". Ferner hat dieser Forscher beobachtet, daß die Körner des Hafers, Weizens und Roggens eine ähnliche halbdurchlässige Membran haben.

Im selben Jahre hat *Théodore Valeton* [7]) in einer der Universität von Amsterdam vorgelegten Arbeit die Existenz einer gleichen halbdurchlässigen Umhüllung beim Reis erkannt, und er konnte in der Tat feststellen, daß bei der Varietät *novarese*, die sein Studienmaterial bildete, die Umhüllung des Kornes für Natriumhypersulfit, Kochsalz und wahrscheinlich noch viele andere salzige Substanzen undurchdringlich ist.

Das sind überaus wichtige Resultate.

Es ist hier angebracht zu bemerken, daß, was die Hauptwurzel anbelangt, der Sitz der chemischtropischen Wahrnehmung sich im Scheitelpunkt befinden dürfte, eine Tatsache, die *N. Cholodny* [8]) Gelegenheit gehabt hat, festzustellen.

[6]) *Brown*, On the existence of a semipermeable membrance inclosing the seeds of some the Gramineæ, in Annals of Botany, vol. XXI, p. 79, (1907).

[7]) *Th. Valeton*, Bijdrage tot de kennis van de kieming der Rijst, in Academisch Proefschrift, Amsterdam (1907).

[8]) *N. Cholodny*, Über die geotropische und chemotropische Empfindlichkeit der Wurzelspitze (Mém Soc. Naturalistes de Kieff), Bd. XXII (1908) (Auszug aus dem Russischen im Botan. Centralblatt No. 8, 1908).

Die Lösungen.[9]) — Nicht alle wässerigen Lösungen folgen der *Van 't Hoff*'schen Formel: $\pi v = RT$. Die Elektrolyte ergeben Lösungen, deren osmotischer Druck größer als der theoretische Wert ist; daher fügt man auch, wenn es sich um diese Lösungen handelt, der Formel den Koëffizienten $i > 1$ zu. Die Gleichung $\pi v = iRT$ wäre natürlich auch auf die Nicht-Elektrolyte anwendbar, wenn man $i = 1$ macht. *Arrhenius*[10]) nimmt an, daß die Ionen dieselbe osmotische Wirkung ausüben wie die Moleküle, und erklärt auf diese Weise die angeführte Druckerhöhung bei den Elektrolyten.

Mittels dieser Annahme hat man eine Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem Dissoziationsgrad der Elektrolyten aufstellen können. Wenn wir eine Lösung haben, die per Liter m Molekülgramme eines Elektrolyten, von dem α Moleküle in Ionen dissoziiert sind, enthält, so wird die Flüssigkeit $m\alpha$ Anionen, $m\alpha$ Kationen, und $m-m\alpha$ nicht dissoziierte Moleküle enthalten. In osmotischer Hinsicht wäre diese Lösung gleichwertig einer $m - m\alpha + m\alpha + m\alpha = m + m\alpha$ Moleküle per Liter enthaltenden. Der osmotische Druck $\pi = RT(m + m\alpha) = RTm(1 + \alpha)$ und i ist also gleich $1 + \alpha$.

Prüfen wir, was im typischen Falle einer centinormalen Lösung von Natriumchlorid geschieht.

Den Wert α erhält man durch Division der molekularen Leitfähigkeit, d. i. 102,8, durch die äußerste molekulare Leitfähigkeit $\left(\frac{1}{\infty}\right)$, d. i. 110,3, was 0,93 und daher $i = 1{,}93$ gibt.

Setzt man in der Gleichung $\pi = iRTm$ für die Buchstaben ihre Werte ein und nimmt eine Temperatur von 18° C an, so erhält man: $\pi = 1{,}93 \cdot 84800 \cdot 291 \cdot \frac{1}{100000}$.

Man erhält alsdann π in Atmosphären, wenn man seinen Wert in gr qcm durch 1033,3 dividiert.

Die Gleichung $\pi = RTm(1 + \alpha)$ gilt nur für die Elektrolyte der Formel R'M' oder R"M". Wenn es sich um die Lösung eines Elektrolyten mit zweibasischer Säure oder zweiwertigem Metall handelt, so haben wir $2m\alpha$ Anionen, $m\alpha$ Kationen und $m - m\alpha$ nicht dissoziierte Moleküle, d. h. i wäre gleich $1 + 2\alpha$. Wenn die Formel des Elektrolyten R"'3M' ist, wird $i = 1 + 3\alpha$ sein.

Bei der Bewertung der osmotischen Drucke bedient man sich einer Einheit, der *Atmosphäre*, die es angebracht wäre aufzugeben. Es wäre viel rationeller als Druckeinheit die von *Léo Errara*[11]) vorgeschlagene *myriotonie* $\left(\frac{T}{M}\right)$, die sich von der *tonie*, d. h. dem Druck einer *dyne* per qcm, ableitet. Erinnern wir uns, daß man eine *Atmosphäre* den Druck nennt, der eine Quecksilbersäule von 76 cm am Meeresspiegel in 45° Breite im Gleichgewicht hält! In *myriotonies* umgerechnet stellen sich die in Atmosphären ausgedrückten Drucke p wie folgt:

Wir haben

$$P_{\frac{T}{M}} v_{ccm} = RT;$$

[9]) Siehe namentlich *Henri*, Cours de chimie physique. (In Druck.)

[10]) *Arrhenius*, Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, in Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. I, S. 651—658 (1887).

[11]) *Léo Errera*, Cours de physiologie moléculaire (Leçons recueillies et rédigées par H. Schouteden.) (Recueil de l'Institute Botanique de Bruxelles, 1907). — Ich glaube, ein gutes Werk getan und zugleich eine Dankespflicht erfüllt zu haben, indem ich hier die Betrachtungen wiedergebe, auf die der hervorragende belgische Akademiker die Einführung dieses Druckmaßes begründet, ein Maß, dessen Anwendung allgemein werden sollte.

nach der gegebenen Definition ist nun

$$1 \text{ Atm.} = g \frac{\text{Dichte Hg} \cdot 76}{10000} = \frac{980{,}6 \cdot 13{,}5956 \cdot 76}{10\,000} = 101{,}322 \frac{T}{M},$$

also

$$P \frac{T}{M} = P_{\text{Atm.}} \cdot 101{,}322,$$

woraus folgt

$$P_{\text{Atm.}} = \frac{P \frac{T}{M}}{101{,}322},$$

und wenn wir diesen Wert in die Gleichung

$$P_{\text{Atm.}} \, v_{\text{ccm}} = RT = 82{,}1 \; T \; ^{12})$$

einsetzen, so erhalten wir

$$\frac{P \frac{T}{M}}{101{,}322} v_{\text{ccm}} = 82{,}1 \; T \text{ und } P \frac{T}{M} \, v_{\text{ccm}} = 8318{,}5 \; T,$$

was schließlich mit Umrechnung der ccm in Liter approximativ

$$P \frac{T}{M} \, v_{\text{Liter}} = 8{,}3185 \text{ oder } 8{,}32 \; T$$

ergibt. Diese Formel drückt also aus, daß bei einem Gasmolekül das Verhältnis zwischen dem Druck, angegeben in $\frac{T}{M}$, und dem Volumen, angegeben in Litern, durch die Konstante 8,32, multipliziert mit der absoluten Temperatur, dargestellt wird. Für n Moleküle hätte man folglich $PV = nRT$.

Es wird nicht unzweckmäßig sein, in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der Drucke in Funktionen von α zu geben, damit man sich über den Wert des osmotischen Druckes bei den von mir verwendeten Lösungen versichern kann.

Lösung	decinormale			centinormale			millinormale		
Elektrolyt	Osmotischer Druck		α	Osmotischer Druck		α	Osmotischer Druck		α
	in Atm.	in $\frac{T}{M}$		in Atm.	in $\frac{T}{M}$		in Atm.	in $\frac{T}{M}$	
KCl	4,445	450,33	0,86	0,463	46,971	0,94	0,047	4,794	0,98
KNO_3	4,5	450,25	0,84	0,463	46,969	0,94	0,047	4,769	0,97
NaCl	4,396	445,48	0,84	0,462	46,8276	0,93	0,047	4,793	0,98
KOH	4,516	457,591	0,89	0,468	47,211	0,95	0,047	4,793	0,98
$NaNO_3$	4,1	415,420	0,84	0,431	43,568	0,95	0,047	4,763	0,97
$Ca(NO_3)_2$	4,09	414,432	0,72	0,446	45,274	0,87	0,047	4,721	0,95

12) In der Tat haben wir, da jedes Gasmolekül in der Volumeneinheit bei einer gegebenen Temperatur denselben Druck ausübt: $Pv = \frac{p_0 \, v_0}{273} T = RT$. Nun ist $\frac{p_0 \, v_0}{273} = \frac{22{,}42 \cdot 1}{273} = 0{,}0821$, weshalb $Pv = 0{,}0821 \; T$, aber $v_{\text{ccm}} = 1000 \; v_{\text{liter}}$ und $R = 0{,}0821 \cdot 1000 = 82{,}1$.

In der Formel $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ wird λ_∞ durch Addition von U + V, d. h. der Zahlen, die die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen beider Vorzeichen darstellen, erhalten. In dieser Beziehung habe ich mich des klassischen Werkes von *Kohlrausch* und *Holborn* [13]) bedient.

Wir ersehen aus der Tabelle, daß alle Lösungen gleicher Konzentration nahezu gleichen osmotischen Druck haben.

Mit *Nernst* und *Ostwald* kann man übrigens als zugleich isohydrisch und isotonisch die äquivalenten Lösungen gleich dissoziierter einwertiger Radikale betrachten, und diesen Fall habe ich in Anwendung gebracht.

Man weiß, daß *Arrhenius* [14]) zuerst isohydrisch solche Säurelösungen nannte, die dieselbe Konzentration von identischen H-Ionen haben und die gemischt weder in ihren respektiven Volumen noch in ihren Dissoziationsgraden irgendwelche Veränderung erleiden. Der Ausdruck ist dann auf die Lösungen der Substanzen ausgedehnt worden, die ein identisches Ion irgendwelcher Natur haben und sich in Mischung wie isohydrische Säuren verhalten.

Isotonische Lösungen oder isosmotische, wie man sie auch nennt, sind osmotisch gleiche Lösungen, d. h. solche, die den gleichen osmotischen Druck ausüben. Nach *Van 't Hoff* enthalten isotonische Lösungen bei derselben Temperatur und demselben Volumen dieselbe Anzahl Moleküle der aufgelösten Körper, und diese Anzahl ist gleich der Molekülzahl eines idealen Gases von selber Temperatur und selbem Druck.

Es genügt jedoch für unsere Versuche nicht, daß die auf die Körner angewendeten Lösungen vergleichbar sind, sondern die Körner selbst müssen sich auch in denselben Zuständen befinden. Deshalb habe ich Sorgfalt darauf gelegt, daß sie bei jedem Versuche in demselben Wasser und dieselbe Zeitlang aufgeweicht wurden.

Sobald das aufgeweichte Weizenkorn sich auf dem Sieb abgesetzt hat, haben wir zwei Lösungen vor uns: 1. die auf das Korn angewendele, die wir soeben besprochen haben, 2. die in den Zellen des Keimes befindliche. Die letztere besitzt auch einen osmotischen Druck.

Wie *Jacques Loeb* [15]) bemerkt hat, spielt sich nicht nur das Leben der Seetiere in einer Elektrolytlösung ab, sondern auch alles andere Leben, denn im allgemeinen wird jede Zelle von Elektrolytlösungen umspült und enthält solche in sich.

Wie sich aus der folgenden Tabelle, die von *F. van Rüsselberghe* [16]) mit Autorenangabe zusammengestellt ist, beurteilen läßt, haben die pflanzlichen Säfte osmotische Drucke sehr variabler Werte:

	Atmosph.	
Hypodermus der Blätter von *Peperonia*	3—4	*(Westermaier).*
Blütenstengel von *Plantago amplexicaulis*	6	*(De Vries).*
Bourrelet moteur von *Phasiolis vulgaris*	7	*(Pfeffer).*

[13]) *F. Kohlrausch und L. Holborn,* Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen, Leipzig (1898).

[14]) *Arrhenius,* Theorie der isohydrischen Lösungen, in Zeitschr. für physikalische Chemie, Bd. II, S. 284 (1888).

[15]) *Jacques Loeb,* Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen. Leipzig (1906).

[16]) *Fr. van Rysselberghe,* Réaction osmotique des cellules végétales à la concentration du milieu, in Mém. couronnes et autres Mém. publiés par l'Acad. R. de Belgique, Bd. LVIII (1899).

	Atmosph.	
Hyphen von *Phycomyces nitens*	7—8	*(Laurent).*
Junge Beeren von *Sorbus Aucuparia*	9	*(De Vries).*
Blütenstengel von *Foeniculum*	9—12	*(Ambronn).*
Mark von *Helianthus*	13	*(Müller-De Vries).*
Bourrelet moteur von *Phaseolis vulgaris*	10—12	*(Hilburg).*
Cambium von *Pinus sylvestris*	13—16	*(Wieler).*
Cambium von *Populus nigra*	14—15	*(Id.).*
Markstreifen von *Picea excelsa*	13—15	*(Id.).*
do. „ *Pinus sylvestris*	13—21	*(Id.).*
do. „ *Pinus nigra*	16—21	*(Id.).*

„Der osmotische Druck vieler ausgewachsener Zellen von Algen oder höheren Pflanzen, sagt *L. Errara*,[17]) kann 600 bis 700 *myrionities* oder etwa 6 bis 7 Atmosphären erreichen" „In den Geweben steigt der Druck bei Ausdehnung von 3 auf 12 Atmosphären; im Cambium erreicht er 13 bis 21 Atmosphären".

F. Cavara[18]) hat nach *Maquenne* die cryoscopische Methode zum Messen der osmotischen Drucke der Pflanzensäfte angewendet. Er hat gefunden, daß dieser Druck je nach den Arten und Organen von etwa 1½ Atmosphäre bis 30 Atmosphären *(Statice globularoides)* und selbst mehr variiert.

Einige Spezialfälle ausgenommen, wo er sehr schwach ist, kann der osmotische Druck der pflanzlichen Organe nicht merkbar von dem der in meinen Experimenten angewandten Lösungen beeinflußt werden.

G. Stiehr,[19]) der die Wirkung der Salzlösungen auf die Wurzelfasern studiert hat, gab der Meinung Ausdruck, daß die schädliche Wirkung der Lösungen auf die Wurzeln weder aus ihrem osmotischen Druck noch aus ihrem Dissoziationsgrad resultieren kann. Wenn wir in gewissen Grenzen über den ersten Punkt, wie wir soeben gesehen haben, übereinstimmen, können wir dasselbe vom zweiten, wie wir weiterhin sehen werden, nicht sagen.

In den Lösungen, die er angewendet hat, überstieg der osmotische Druck nicht 3 Atmosphären, während aber die Wurzelfasern von *Phleum* ihre Turgeszenz in den Lösungen von Saccharose, die 6 Atm. aufweisen, behielten. In einer Lösung mit 10 Atm. Druck war die Haarproduktion fast normal.

In dieser Verbindung dürfen wir wohl auch daran erinnern, daß *Eschenhagen*, wie *Pfeffer*[20]) schreibt, an den Hyphen seiner Schimmelkulturen höhere Drucke als 150 Atmosphären erzielt und daß *F. Laurent*[21]) in Glycoselösungen Hefen mit mindestens 70 Atmosphären osmotischem Druck kultiviert hat.

Um mich über die Wirkung des osmotischen Druckes auf die Keimung des

---

17) *Leo Errera*, Cours de physiologie moléculaire, in Recueil de l'Inst. Bot. de Bruxelles, Bd. VII (1907).

18) *F. Cavara*, Risultati di una serie die ricerchi crioscopiche sui vegetali contrib. in „Biol. Veg.", Bd. IV, S. 41–81 und Bd. III–IV (1907). (Auszug im Botan. Centralbl. No. 21, S. 547, 1908).

19) *Gustav Stiehr*, Über das Verhalten der Wurzelhärchen gegen Lösungen, in Inaugural-Dissertation, Kiel (1903).

20) *W. Pfeffer*, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Leipzig (1897).

21) *E. Laurent*, Recherches physiologiques sur les levures, in Ann. Soc. Belge de Microscopie (Mémoires), Bd. XIV (1890).

Weizens zu vergewissern, habe ich Saccharoselösungen, d. i. also Nichtelektrolytlösungen benutzt.

Experiment 1.

In zwei Kristallisiergefäße A und B werden je 1000 ccm Saccharoselösung gegossen, in den einen 8% ige und in den andern 1% ige. Der osmotische Druck dieser beiden Lösungen bei 18° C ist 5 Atmosphären für die erstere und 0,6 Atmosphären für die letztere.

Dauer des Experiments: 21. September bis 4. Oktober 1909.
Dauer der Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

Kristallisiergefäß	A	B
Anzahl der Keime (in %)	100	96
Mittlere Länge des ersten[22]) Blattes (in mm)	90	120
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . . .	35	38
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . . .	0,144	0,192

Wir sehen hieraus, daß ein Druck von 5 Atm., also mehr als der der decinormalen Lösungen, die wir in einigen Experimenten verwenden werden, die Keimungen, besonders was die Entwickelung der Wurzeln anbelangt, kaum geschädigt hat.

Wenn *Knop*[23]) von den Wasserkulturen hat sagen können: „Sicher ist, daß die Lösungen bei einer gewissen Konzentration schädlich werden. Ein Gesamtgehalt von 5 pro Mille dürfte wohl als die Grenze der stärksten Konzentrationen, die man überhaupt einzuhalten hat, anzusehen sein . . .", so ist nicht der osmotische Druck an der Schädlichkeit schuld, besonders nicht bei den Lösungen, die ich benutzt habe.

2. Kapitel.

Einfache wässerige Elektrolytlösungen.

Darunter verstehen wir Lösungen nur eines einzigen Salzes, während die komplizierten deren mehrere enthalten; prüfen wir zunächst die ersteren.

Ich habe von verschiedenen Salzlösungen die von den deci-, centi- und millinormalen Lösungen auf vorher in destilliertem Wasser aufgeweichte Weizenkörner ausgeübte Wirkungen mit einander verglichen. Bei den millinormalen Lösungen habe ich mich gefragt, ob die so geringen Mengen Salz überhaupt noch wirkten, und zur Beantwortung dieser Frage habe ich zuerst daran gedacht, die Wirkung des destillierten Wassers mit der einer millinormalen Lösung zu vergleichen; aber diese Methode ist nicht fehlerfrei, da das Wasser zufälligerweise eine gewisse Quantität eines Elektrolyts in sich gelöst enthalten könnte. Viel besser sollte das destillierte Wasser als eine kolloïdale Lösung der Substanz, aus der die Destillierblase besteht, angesehen werden.[24])

[22]) Es handelt sich hier, wie in den folgenden Experimenten, nicht um das erste auf seine Hülle beschränkte Blatt, sondern um das erste vollkommene Blatt, d. h. ein Blatt, das gleichzeitig Hülle und auch einen Rand hat.

[23]) *W. Knop,* Lehrbuch für Agrikulturchemie, Leipzig (1868). Cit. von G. Stiehr, loc. cit.

[24]) *H. Micheels und P. De Heen,* Sur l'eau distillée et les cultures aqueuses, in Bull. Acad. R. de Belgique, Classe des Sciences, No. 6 (1905).

Ich habe mir also einen andern Weg ausgedacht und untersucht, ob die Unterschiede, die ich bei den centinormalen Lösungen gewisser Elektrolyte wahrgenommen, auch bei den millinormalen Lösungen derselben Elektrolyte zuträfen.

In einem Experiment habe ich centinormale Elektrolyt-Lösungen, deren Kationen ein-, zwei- resp. dreiwertig sind (Chlornatrium, Chlormagnesium und Chloraluminium), verwendet und in einem andern millinormale Lösungen derselben Elektrolyte.

Experiment 2.

Centinormale Lösungen.

Experimentdauer: 12. bis 30. Dezember 1907.
Dauer der Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

	Lösungen von		
	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_2
Anzahl der Keime (in %)	72	68	56
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	140	115	85
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	95	20	7
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,221	0,173	0,142

Experiment 3.

Millinormale Lösungen.

Experimentdauer: 21. Dezember 1907 bis 11. Januar 1908.
Dauer der Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

	Lösungen von		
	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6
Anzahl der Keime (in %)	72	80	72
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	130	115	80
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	125	50	12
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,251	0,179	0,150

Aus diesen Experimenten mit Elektrolyten verschiedener Wertigkeiten geht klar hervor, daß die Unterschiede, die zwischen den centinormalen Lösungen bestehen, auch für die millinormalen zutreffen, woraus man also schließen muß, daß letztere noch wirksam sind.

In den Experimenten, die ich nun beschreiben und kommentieren will, habe ich die Körner normalen Lösungen der folgenden Elektrolyte unterworfen: Chlornatrium, Chlorkalium und Calciumnitrat.

Alle diese Experimente sind in demselben Glaskasten und unter denselben Beleuchtungsverhältnissen vorgenommen worden, da man ja namentlich bezüglich des letzteren Punktes im Auge behalten muß, daß, wie *Jacques Loeb* [25]) und *W. J. V. Osterhout* bemerkt haben, Pflanzen *(Ulva, Entermorpha)*, wenn der Wirkung des Lichtes entzogen, in Chlornatrium-, Chlorcalcium-, Chlorkalium- und Chlormagnesiumlösung eine alkalische Reaktion herbeigeführt haben.

[25]) *Jacques Loeb,* Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig (1906).

Experiment 4.

Deci-, centi- und millinormale Chlornatriumlösungen.

Experimentdauer: 11. bis 30. Dezember 1907.

Dauer der Aufweichung der Samen: 29 Stunden.

	Lösung		
	decinormal	centinormal	millinormal
Anzahl der Keime (in %)	52	68	72
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	65	145	130
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	7	95	85
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,133	0,216	0,211

Wir konstatieren, daß die centinormale Lösung die günstigste war.

Im Jahre 1898 hat sich *H. Coupin*[26]) mit der Toxität des Chlornatriums des Meerwassers in Bezug auf die Pflanzen beschäftigt. Um die toxische Dosis zu finden, ließ dieser Forscher in den studierten Lösungen Pflänzchen mit 2- bis 2-centimetrigen Wurzeln keimen und nannte *toxisches Äquivalent* dasjenige Minimalgewicht, welches, aufgelöst in 1000 Teilen Wasser, die Keimung verhinderte. Was das Bordeauxsche Getreide anbelangt, so ist das toxische Äquivalent des Chlornatriums von ihm mit 1,8 berechnet worden; außerdem hat er festgestellt, daß die 1,6 und 1,4%ige wässerige Lösung dieses Salzes das Wachstum des Getreides und namentlich der Würzelchen verzögerten, daß eine 1,2 und 1%ige Lösung dasselbe ein wenig hemmten, und endlich, daß eine 0,5%ige Lösung demselben unschädlich ist. Für die Pflanzen, die nicht von Natur aus am Meeresufer wachsen, dürfte die mittlere Giftigkeit von Chlornatrium etwa 1,5% sein. Nach demselben Forscher wären die Seepflanzen fast genau dem Chlornatriumgehalt des Meerwassers angepaßt, aber sie sind es noch viel mehr in Bezug auf Magnesiumsulfat und -chlorit, so daß sie sterben würden, wenn man den Chlornatriumgehalt erhöhte und den Chlormagnesiumgehalt nicht. In dem folgenden Kapitel 2 werden wir eine Erklärung für diese Tatsache finden.

Wir wollen hinzufügen, daß *Jacques Loeb*[27]) bemerkt hat, daß Natriumsalze sich in allen Nährlösungen für Tiere befinden, daß man sie aber nicht in den Flüssigkeiten für Pflanzen antrifft. Er hat ferner festgestellt, daß die Muskelbewegungen eine Elektrolytlösung erforderten, und auf Grund seiner minutiösen Forschungen kommt er zu der Hypothese, daß alle muskulären Kontraktionen auf einer Umsetzung von Natrium- oder Kaliumionen mit Calcium- oder Magnesiumionen oder umgekehrt beruhen. Da nun die Pflanzen keine Muskeln haben, können sie das NaCl entbehren, und dieser Umstand erklärt namentlich die Abwesenheit dieses Salzes in der *Raulin*'schen Flüssigkeit.

[26]) *H. Coupin,* Sur la toxicité du chlorure de sodium et de l'eau de mer à l'égard des végétaux, in Rev. Gén. de Botanique, Bd. X, S. 177 (1898).

[27]) *Jacques Loeb,* Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig (1906).

Experiment 5.

Deci-, centi- und millinormale Chlorkaliumlösungen.

Experimentdauer: 15. Dezember 1908 bis 3. Januar 1909.
Aufweichung der Körner: 24 Stunden.

	Lösung		
	deci-normal	centi-normal	milli-normal
Anzahl der Keime (in %)	80	96	96
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	65	125	125
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	15	120	100
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,130	0,235	0,214

Wie im vorigen Experiment hat auch hier die centinormale Lösung die besten Resultate geliefert. In den beiden anderen konnte man die Anwesenheit von Schimmel bemerken u. zw. in der decinormalen mehr als in der millinormalen. Ferner waren in der decinormalen Lösung die Wurzeln etwas gelblich geworden, was man sonst nirgends beobachten konnte.

In einer Arbeit vom Jahre 1900 bemerkt *H. Coupin*,[28]) daß die Kaliumsalze im allgemeinen für die Pflanzen weniger giftig sind als Natriumsalze. *Th. Valeton*[29]) hingegen hat inzwischen gefunden, daß die Schädlichkeit der Kaliumsalze für den Reis größer ist.

H. Coupin hatte außerdem bemerkt, daß die Giftigkeit der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mit Natrium, Kalium und Ammonium im selben Sinne wächst wie das Atomgewicht der Metalloïde.

Das Giftigkeitsäquivalent des Kaliumchlorits ist von ihm mit 1,9, das des Kaliumnitrats mit 3 berechnet worden.

Ich habe mich bemüht, die Lösungen von Chlorkalium und Kaliumnitrat mit einander zu vergleichen.

Experiment 6.

Deci-, centi- und millinormale Kaliumnitratlösungen.

Experimentdauer: 15. Dezember 1908 bis 3. Januar 1909.
Aufweichung der Samen: 24 Stunden.

	Lösung		
	deci-normal	centi-normal	milli-normal
Anzahl der Keime (in %)	80	88	96
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	95	150	150
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	15	120	125
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,146	0,291	0,315

[28]) *H. Coupin*, Sur la toxicité des composés de sodium, de potassium et d'ammonium à l'égard des végétaux supérieurs, in Rev. Gen. de Botanique, Bd. XII, S. 177 (1900).

[29]) *Th. Valeton*, Bijdrage tot de kennis van de kieming der Rijst, in Academisch Proefschrift, Amsterdam (1907).

Nur die millinormale Lösung war diesmal vom Schimmel verschont geblieben.

Die Kaliumnitratlösungen haben sich günstiger als die Chlorkaliumlösungen gezeigt, und am besten unter den ersteren wieder war die millinormale Lösung.

Die vorliegenden Resultate stimmen also, soweit die Giftigkeitsäquivalente in Betracht kommen, mit denen von *H. Coupin* nicht überein.

Nach *J. F. Clark*[30]) ist die Salpetersäure für Schimmel schädlicher als Salzsäure, und das wäre deshalb, weil NO_3 giftiger sei als Cl.

Wenn man unsere Experimente 5 und 6 vergleicht, so bemerkt man, daß die Schädlichkeit dieser beiden Säuren für den Weizen umgekehrt wie die ihrer Kaliumsalze sein dürfte. Wenn man nur die centinormalen Lösungen dieser beiden Elektrolyte, in denen α denselben Wert (0,94) hat und wo infolgedessen die Kaliumionen in gleicher Zahl vorhanden sind, betrachtet, so sieht man, daß die Schädlichkeit des Chlorits größer als die des Nitrates ist. Da die Cl- und die NO_3-Ionen auch gleich an Zahl sind, so müßte man also annehmen, daß die nicht dissoziierten Moleküle eine besondere Rolle spielen, wenn, wohl verstanden, HNO_3 für den Weizen schädlicher ist als HCl.

Experiment 7.

Demi-centinormale und millinormale Kalilauge im Vergleich mit destilliertem Wasser.

Experimentdauer: 18. November bis 1. Dezember 1908.
Aufweichung der Körner: 48 Stunden.

	Angewandte Flüssigkeit		
	Dest. Wasser	0,05n. KOH-Lös.	0,00In. KOH-Lös.
Anzahl der Keime (in %)	92	84	88
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	120	110	140
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	130	20	130
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,213	0,172	0,226

Wir sehen hier, daß eine millinormale Lösung von Kaliumhydroxyd, deren osmotischer Druck 4,793 Myriotonien oder 0,047 Atm. ist, in Bezug auf das destillierte Wasser, dessen osmotischer Druck Null ist, eine begünstigende Rolle spielt.

Man muß jedoch nicht vergessen, daß das destillierte Wasser — ich habe schon oben daran erinnert —, wie ich mit *P. de Heen* demonstriert habe, als kolloïdale Lösung betrachtet werden muß. Wasser löst wahrscheinlich alle Körper, mit denen es in Berührung kommt. In dem destillierten Wasser, das ich verwende und dessen Herstellungsweise ich angedeutet, befindet sich vielleicht aufgelöstes Glas. Dieses muß jedoch in gewissen Fällen begünstigend sein, wenn ich aus meinen Erfahrungen bei Kulturexperimenten mit in Wasser aufgelöstem löslichen Glas urteilen darf.

Beim Studium der Wirkung der alkalischen Hydroxyde auf die Bakterien bemerken *Theod. Paul* und *Bernh. Krönig*,[31]) daß KOH, NaOH und LiOH ungefähr in demselben

[30]) *J. F. Clark*, Electrolytische Dissociation und toxische Wirkung, in Journ. Phys. Chemie, No. 3, S. 263—316. — Botanic. Gaz. No. 28, S. 289—327, 278—404 (1899). (Nach einem Auszug in der Zeitschr. f. physikal. Chemie.)

[31]) *Theod. Paul und Bernh. Krönig*, Über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Reagentien, in Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. XXI, (1896).

Grade dissoziiert sind und etwa denselben chemischen Charakter haben. LiOH, das wenigst-dissoziierte, ist am wenigsten schädlich.

Ich habe endlich unternommen, die Wirkung des Kaliumnitrats mit der des Calciumnitrats zu vergleichen.

Experiment 8.

Deci-, centi- und millinormale Lösungen des Calciumnitrats.

Experimentdauer: 15. Dezember 1908 bis 3. Januar 1909.
Aufweichung der Samen: 24 Stunden.

	Lösungen		
	Deci-normal	centi-normal	milli-normal
Anzahl der Keime (in %)	72	92	100
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	55	120	140
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	20	50	70
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,126	0,152	0,221

Wie beim Kaliumnitrat ist es die millinormale Lösung, die sich am günstigsten gezeigt hat.

Eine wichtige Tatsache hebt sich aus der Durchsicht der Berichte dieser verschiedenen Experimente dort hervor, wo ich die von den deci-, centi- und millinormalen Lösungen ein und desselben Elektrolyten ausgeübten Wirkungen verglichen habe. Überall bemerkt man einen größeren Unterschied zwischen der Wirkung der deci- und der centinormalen Lösungen als zwischen den letzteren und den millinormalen. Woran liegt dieser Unterschied?

Beim ersten Anblick konnte man ihn den Unterschieden im osmotischen Druck zuschreiben, und in der Tat üben die decinormalen Lösungen den schwerlich zu vernachlässigenden Druck von 450 Myriotonien oder 4 Atm. aus, während die centi- und millinormalen nur einen solchen von 46 resp. 4 Myriotonien, d. h. 0,46 resp. 0,047 Atm., haben; aber die Beobachtungen *G. Stiehrs*[32]) sowie meine eigenen zwingen mich, diese Erklärung zurückzuweisen.

Die Moleküle und die Ionen üben nur einen osmotischen Druck aus. Vergleichen wir also diese drei Lösungsarten miteinander hinsichtlich ihres Gehaltes an freien Ionen und nicht dissoziierten Molekülen.

Wenn wir millinormale oder centinormale Lösungen herstellen, so nehmen wir 100- resp. 10-mal weniger Moleküle als bei der Präparierung einer decinormalen.

Wir müssen uns der Bemerkung *Ostwalds*[33]) erinnern, daß die Salze, im besonderen die der einwertigen Metalle, in gewissen Verdünnungszuständen, die wir praktisch erreichen können (1000 Liter etwa), völlig zersetzt sind.

Henri[34]) berechnet mit Hilfe der Formel $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ [35]), daß z. B. in einer millinormalen Salzsäurelösung bei 18° C 99,2 % der Moleküle dissoziiert sind. Diese Zahl

[32]) *Gustav Stiehr*, Über das Verhalten der Wurzelhärchen gegen Lösungen, in Inaugural-Dissertation, Kiel (1903).

[33]) *W. Ostwald*, Abrégé de chimie générale (Trad. de G. Charpie), Paris (1893).

[34]) *Henri*, Cours de chimie physique (in Druck befindlich.)

und alle die von mir für die verwendeten millinormalen Lösungen erhaltenen sind so nahe der 100, daß wir recht wohl annehmen können, diese Lösungen enthielten das Salz im vollständig dissoziierten Zustand.

Bezeichnen wir mit α die Anzahl der dissoziierten Moleküle in der millinormalen Salzsäurelösung, so haben wir also α Anionen und α Kationen, d. i. 2α oder $\frac{200\alpha}{100}$ freie Ionen.

In der centinormalen Lösung müssen, wenn wir wieder α für den von *Henri* gegebenen Wert nehmen, $2\left(\frac{97{,}4\,\alpha \cdot 10}{100}\right)$ freie Ionen $+ \frac{2{,}6 \cdot 10}{100}$ nicht dissoziierte Moleküle vorhanden sein.

Indem wir uns noch einer von *Henri* für α gegebenen Zahl bedienen, erhalten wir für die decinormale Lösung $2\left(\frac{92{,}4\,\alpha \cdot 10}{100}\right)$ freie Ionen $+ \frac{7{,}6 \cdot 100}{100}$ nicht dissoziierte Moleküle.

Wir bemerken auch, daß der Unterschied an freien Ionen zwischen der centinormalen und der millinormalen Lösung

$$\frac{1948\,\alpha}{100} - \frac{200\,\alpha}{100} = 17{,}48\,\alpha$$

ist und der zwischen der decinormalen und der centinormalen

$$\frac{18480\,\alpha}{100} - \frac{1948\,\alpha}{100} = 165{,}32\,\alpha.$$

Wenn wir mit den α-Werten anderer Elektrolyte dieselben Berechnungen machen, so erhalten wir analoge Resultate, wie oben mit der Salzsäure. Der Unterschied in der Zahl der freien Ionen zwischen den decinormalen und den centinormalen Elektrolyt-Lösungen ist daher offenbar größer als zwischen den centi- und den millinormalen Lösungen.

Die großen Unterschiede, die man im Zustand der Keimung nach der Wirkung decinormaler oder centinormaler Lösungen bemerkt, können also durch den Unterschied in der Zahl der freien Ionen erklärt werden. Wie wir auf der andern Seite die Intervention der osmotischen Drucke zurückweisen mußten, werden diese Unterschiede eine Erklärung in der Annahme finden, daß sich ein Elektrolyt im Lösungsmittel, wie es die Physico-Chemie angibt, dissoziiert.

Wenn ich den Ausdruck elektrolytische Dissoziation gebraucht habe, so habe ich damit nicht die Konstitution der Lösungen in dem Sinne, wie sie von verschiedenen Physikern ausgelegt wird, berühren wollen. Ich habe mich lediglich eines geläufigen Ausdrucks bedient. Die beobachteten Phänomene erklären sich alle durch die Theorie von *P. De Heen.*[36]) Uns beschäftigen hier isodynamisierte und nicht ionisierte Lösungen, d. h. solche, in denen die Fädchen der Fiber des aufgelösten Körpers schlaff werden, während die Atome durch ausgedehnte ionische Ketten verbunden sind, die der elektrische Strom leicht brechen könnte.

---

[35]) Manche Autoren behaupten, daß der Grad der Dissociation in sehr verdünnten Lösungen nicht so hoch wäre, wie es die Theorie fordert; wir bemerken hierzu jedoch, daß Arrhenius die Genauigkeit der Formel $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ für alle Fälle verteidigt.

[36]) *P. De Heen,* La matière. Sa Naissance, sa vie, sa fin; in Mem. Soc. Roy. Sciences de Liège, 3. Serie, Bd. VI (1905).

3. Kapitel.

Komplizierte wässerige Elektrolytlösungen.

Im Boden finden die im Keimen begriffenen Samen Elektrolytmischungen in wässeriger Lösung zu ihrer Verfügung vor. Es ist also angebracht, die Wirkung der komplizierten wässrigen Elektrolytlösungen auf die Keimung des Weizens zu untersuchen.

Ich werde nur die einfachste Mischung in betracht ziehen, d. i. die zweier Elektrolyte, die ein gemeinsames Ion haben mögen oder nicht. Anderseits können aber bei diesen Elektrolyten die Kationen dieselbe oder verschiedene Wertigkeit haben.

I. Mischung von zwei Elektrolyten mit einwertigen Kationen und einem gemeinsamen Ion.

In den Experimenten 9 und 10 habe ich die Wirkung einer Mischung zweier Salze einwertiger Metalle mit einem gemeinsamen Ion und die Wirkung dieser beiden Substanzen, wenn separiert, verglichen. In Experiment 9 haben die beiden Salze dasselbe Kation, in Experiment 10 dasselbe Anion.

Experiment 9.

Centinormale Lösungen[37]) *von Chlorkalium und Kaliumnitrat.*

Experimentdauer: 25. Mai bis 4. Juni 1908.
Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

Kristallisiergefäß	A	B	C
Anzahl der Keime (in %)	84	80	76
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	165	180	170
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	140	120	80
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,306	0,351	0,308

Die Kristallisiergefäße A und B enthalten ein Liter KCl resp. ein Liter KNO_3, das Gefäß C ein Liter der durch Mischung der beiden andern zu gleichen Teilen hergestellten Lösung.

Die Wirkung der Mischung ist hinsichtlich der mittleren Länge der Wurzeln weniger günstig als die beiden einfachen Lösungen für sich.

Man bemerkt auch, daß die Wurzeln, die in der Chlorkaliumlösung getrieben haben, dem bloßen Auge nicht viel sichtbare Härchen darbieten, aber sekundäre Wurzeln erzeugt haben; die in der Kaliumnitratlösung entwickelten Wurzeln hingegen sind reichlich mit Härchen bedeckt, und in der Mischung sind die Wurzeln noch haariger.[38])

Was diese Härchen anbetrifft, so muß ich erinnern, daß, „wenn man die isotonischen Lösungen zweier Körper, die ein identisches Ion besitzen, so mischt, daß das Gesamtvolumen der Summe der gemischten Volumen gleich ist, der Grad der Disso-

[37]) In den Experimenten 9, 10 und 11 habe ich centinormale Lösungen genommen, um mich nicht mit dem osmotischen Druck beschäftigen zu müssen. Diese Lösungen haben sich außerdem allgemein als die günstigsten gezeigt.

[38]) Unter dem Mikroskop zeigten *alle* diese Wurzeln Härchen; es handelt sich hier also lediglich um Unterschiede in den Dimensionen dieser Härchen.

ziation beiderseits unveränderlich bleibt: die beiden Lösungen sind gleichzeitig isohydrisch. Das stimmt übrigens", sagt *F. van Rysselberghe*,[39]) dem ich diese Zeilen entlehne, „mit den nicht veröffentlichten Beobachtungen *Ostwalds* überein, deren Resultate *Arrhenius* mitgeteilt wurden und nach denen die Quantitäten des Lösungsmittels, dessen sich zwei gemischte Körper bemächtigen, proportional der Zahl der vorhandenen Moleküle ist, wenigstens wenn die Körper eine ähnliche Zusammensetzung haben. Nun sind aber die gleichmolekularen Lösungen zweier Körper von gleicher chemischer Struktur in der Tat theoretisch isotonisch."

Der osmotische Druck der Mischung des Kristallisiergefäßes C ist gleich der arithmetischen Mitte der Drucke der Elektrolyte für sich, d. i. $\frac{0{,}471 + 0{,}472}{2} = 0{,}467$ Atm. oder 47,317 Myriotonien, und dieser Druck ist so schwach, daß er nicht in Betracht kommen kann.

Man kann hier an *Ch. Dassonville*[40]) erinnern, der Keimungen beim Mais, einmal unter dem Einflusse destillierten Wassers, dann unter dem Einfluß der *Knopschen* Lösung, untersucht hat. Er hat beobachten können, daß die Wirkung der Salze besonders in einer Vermehrung der absorbierenden Härchen bestand.

Wenn es wahr ist, daß die Zunahme der Zelle nur infolge übermäßigen osmotischen Druckes des Zellsaftes stattfinden kann, darf man indessen nicht annehmen, daß jede hypotonische Lösung eine Vergrößerung der Zelle hervorrufe. Nach dieser Hypothese würde das Maximum mit destilliertem Wasser erreicht werden, was ungenau ist (Experiment 7). Wir dürfen außerdem nicht vergessen, daß wir es mit halbdurchlässigen Wänden zu tun haben, d. h. Membranen, deren Ein- und Auslaß die osmotische Kraft des Inhaltes beständig verändern. Und diese osmotische Kraft variiert nicht nur mit den Substanzen, die sich infolge des Einlasses in der Zelle befinden, sondern auch mit den Modifikationen, die sie dort veranlassen. Das Kaliumnitrat könnte eine Gesamtheit von Phänomenen hervorrufen, die zu einer Erhöhung der osmotischen oder anatonosen Kraft führen könnten; beim Chlorkalium würde dies nicht der Fall sein.

Diese Auffassung scheint mir nicht im Widerspruch mit den Resultaten *Brown's* und *Th. Valeton's*, welche zeigen, daß die Salze in den Embryo gewisser Gräser nicht eindringen können. Dieser Embryo ist durch ein System von Hüllen geschützt, die wir nicht um die Wurzel vorfinden.

Was die eigentliche Ursache auch sein mag, Experiment 9 zeigt peremptorisch, daß man eine Verlängerung der Wurzelhärchen bewirken kann, ohne den osmotischen Druck der umgebenden Substanz merklich zu verändern.

Seltsam ist die Beobachtung, daß die Mischung die Tendenz des Kaliumnitrats, die Entwickelung von Wurzelhärchen zu begünstigen, erhöht hat, daß aber anderseits die Wurzeln selbst in der Mischung kürzer blieben.

Betreffs der Länge der Blätter sehen wir, daß sie in der Mischung eine Mittelstellung zwischen den beiden einfachen Lösungen einnimmt.

---

[39]) *F. van Rysselberghe,* Propriétés physico-chimiques des mélanges dissous, in Recueil de l'Institut Botanique Léo Errera, Bd. VI (1906).

[40]) *Ch. Dassonville.* Influence des sels minéraux sur la forme et la structure des végétaux, in Rev. Gén. de Botanique, Bd. XVIII (1898).

Experiment 10.

Centinormale Lösungen von Natrium- und Kaliumnitrat.

Die Kristallisiergefäße A und B enthalten ein Liter $NaNO_3$- resp. ein Liter KNO_3-Lösung, und das Gefäß C ein Liter der aus der Mischung dieser beiden zu je gleichen Teilen hergestellten Lösung.

Experimentdauer: 25. Mai bis 4. Juni 1908.
Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

Kristallisiergefäß	A	B	C
Anzahl der Keime (in %)	96	84	96
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	160	160	185
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	110	85	110
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,255	0,304	0,320

In allen drei Kristallisiergefäßen sind die Wurzeln haarig. Man könnte sich also fragen, ob nicht das Radikal NO_3 der begünstigende Faktor für die Wurzelhaar-Entwicklung ist.

Wir sehen hier, daß die Mischung zweier Salze mit einwertigen, verschiedenen Kationen eine deutlich günstige Wirkung ausgeübt hat.

Im Jahre 1899 konnte *Jacques Loeb*[41]) zeigen, daß eine wässerige Lösung von reinem Chlornatrium mit derselben Konzentration, wie diese Salzsubstanz im Meerwasser enthalten ist, d. h. $\frac{1}{2}$ normal, für Seetiere schädlich ist. Als sie außer Natrium noch andere einwertige Elemente verwendeten, konnten *Jacques Loeb* und seine Mitarbeiter eine mit dem Metall variierende Schädlichkeit beobachten. Bei Salzen zweiwertiger Elemente konnten sie feststellen, daß die Toxität im allgemeinen noch schärfer war. Die Forscher haben außerdem gezeigt, daß die toxische Wirkung nicht dem Anion sondern dem Kation zuzuschreiben sei, und daß die Einführung einer bestimmten Quantität der Lösung des Salzes eines zweiwertigen Metalles in die eines einwertigen das Vermögen besaß, die Schädlichkeit proportional den vorhandenen Mengen zu vermindern. Diese Tatsachen, die sich auf das Tierreich beziehen, haben mich auf den Gedanken gebracht, analoge Untersuchungen über im Keimen begriffene Pflanzen anzustellen.

Meine Untersuchungen gestatteten mir nun, die von *Jacques Loeb* für das Tierreich gefundenen Schlüsse auf das Pflanzenreich auszudehnen.[42]) Wir werden später auf diese Experimente zurückkommen, wollen aber vorläufig bemerken, daß man sich fragen könnte, ob Kationen gleicher Wertigkeit hinsichtlich ihrer Schädlichkeit für die Vegetation entgegengesetzte Wirkungen ausüben. *Jacques Loeb*[43]) konnte eine entgegengesetzte Wirkung zwischen Kalium und Natrium in Bezug auf See-*Gummarus* und *Ostwald*[44]) eine solche in Bezug auf Süsswasser-*Gummarus* feststellen.

In Experiment 10 zeigt sich diese entgegengesetzte Wirkung besonders auffällig.

---

41) The American Journal of Physiologie, (1899—1902); Archiv f. die ges. Physiologie (1900—1902).

42) *Henri Micheels*, Influence de la valence des métaux sur la toxicité de leurs sels in C. R. Acad. Sc., (Dez. 1906). — Valence des métaux et toxicité de leurs sels vis-à-vis des graines, in Arch. internat. de Physiologie (Febr. 1907).

43) *Pflüger's* Archiv, Bd. LXLVII, S. 394 (1903).

44) Ibid., Bd. CVI, S. 568 (1905)

In einer Oktober 1908 erschienenen Arbeit, von der ich erst im Laufe des Jahres 1909 Kenntnis erhielt, als ich meine vorliegende Abhandlung redigierte, beweist *W. J. V. Osterhout,*[45]) der auch mit Weizen experimentiert hat, daß der schädliche Einfluß eines einwertigen Kations durch die Gegenwart eines andern einwertigen Kations geschwächt werden kann. Auch zeigte dieser Botaniker, daß ein Antagonismus zwischen Kalium und Natrium und zwischen Natrium und Ammonium besteht, Ergebnisse, die eine glückliche Bestätigung der Ansichten, zu denen ich mich bekenne, bedeuten.

Man kann für diese Tatsachen keine Erklärung liefern, ohne als gegeben hinzunehmen, was die Physico-Chemie über den Gegenstand der Lösungen lehrt. Nicht nur die elektrolytische Dissociation oder der Isodynamismus übt eine Wirkung auf die Organismen aus, sondern sie spielt auch in beiden Reichen eine Rolle, wie wir sie konstatiert haben. Durch die Theorie von *P. De Heen* war es möglich, diesen Antagonismus zwischen Einwertigen desselben Vorzeichens vorauszusehen, da sie ja anerkennt, daß Körper derselben Wertigkeit nicht die gleiche Anzahl Härchen haben.

Was nützt es unter diesen Umständen, sich sehr komplizierte Mischungen, wie sie die Therapeutiker oft vorschreiben, zu denken, wenn bewiesen ist, daß so einfache Elektrolyte wie Chlorkalium und Chlornatrium Wirkungen ausüben, die sich nicht addieren?

Wie dem auch sein mag, man muß zugeben, daß entgegen den Ansichten *Th. Valeton's,*[46]) *G. Stiehr's*[47]) und anderer Autoren die Dissociation oder der Isodynamismus einen Einfluß auf die Schädlichkeit hat.

II. Mischung zweier Elektrolyte mit einwertigen Kationen und keinem gemeinsamen Ion.

In Experiment 11 habe ich die Wirkung einer Mischung zweier Salze einwertiger Metalle, die kein Ion gemeinsam haben, und die Wirkung dieser beiden Substanzen für sich einander gegenübergestellt.

Experiment 11.

Centinormale Chlorkalium- und Natriumnitratlösungen.

Die Kristallisiergefäße A und B enthalten ein Liter der Lösung KCl resp. $NaNO_3$ und das Gefäß C ein Liter der Mischung dieser beiden zu gleichen Teilen.

Experimentdauer: 18. bis 30. Januar 1909.
Aufweichung der Samen: 48 Stunden.

Kristallisiergefäß	A	B	C
Anzahl der Keime (in %)	100	96	88
Mittlere Länge des ersten Blattes (in mm)	125	160	145
Mittlere Länge der Wurzeln (in mm) . .	55	110	100
Mittleres Gewicht der Keime (in g) . .	0,233	0,255	0,303

[45]) *W. J. V. Osterhout,* Die Schutzwirkung des Natriums für Pflanzen. Weitere Untersuchungen über die Übereinstimmung der Salzwirkungen bei Tieren und Pflanzen; in Pringsheim's Jahrbücher f. w. Botanik, No. 2, Bd. XLVI, S. 121—136 (1908).

[46]) *Th. Valeton,* Bijdrage tot de kennis van de kieming der Rijst, in Academisch Proefschrift, Amsterdam (1907).

[47]) *Gustav Stiehr,* Über das Verhalten der Wurzelhärchen gegen Lösungen, in Inaugural-Dissertation, Kiel (1903).

Die Wurzeln weisen nur in den Gefäßen B und C, d. h. wo $NaNO_3$ vorhanden ist, dem bloßen Auge sichtbare Wurzeln auf.

Die Länge der Blätter und der Wurzeln in der Mischung nimmt eine Mittelstellung zwischen den in den Lösungen für sich erhaltenen ein. Die Mischung der einwertigen Kationen im Gefäß C läßt noch einen Einfluß erkennen.

III. Mischungen von Elektrolyten verschieden-wertiger Kationen.

In der oben erwähnten Arbeit von *W. J. V. Osterhout,*[48]) die im Oktober 1908 veröffentlicht wurde, findet man eine neue Bestätigung der Experimentergebnisse, die ich seit Dezember 1906 über den Antagonismus der Kationen verschiedener Wertigkeiten veröffentlicht habe.[49])

Die Forschungen *W. J. V. Osterhouts* beziehen sich auf den Antagonismus des Natriums und des Kaliums und den zwischen Natrium und Calcium.

Die im Jahre 1906 und 1907 von mir veröffentlichten Notizen waren nur geschrieben, um ein Datum festzulegen, wie ich sorgfältigerweise auch bemerkte; sie begründen deutlich und klar meinen Prioritätsanspruch.[49])

Ich will nun kurz den Bericht meiner Experimente über die Wirkung der Salze zweiwertiger Metalle auf die Lösung des Salzes eines einwertigen Metalles fortsetzen.

In eine Serie von 5 Kristallisiergefäßen gießt man 1 Liter einer $^5/_8$ decinormalen wässerigen Chlornatriumlösung. Das Salz ist chemisch rein und das Wasser ist in einem Glasapparat destilliert worden. Eins von den Kristallisiergefäßen dient als Maßstab, die vier andern erhalten 10, 20, 40 resp. 80 ccm einer $^1/_{64}$ decinormalen Calciumsulfatlösung. Man bemerkt, daß man mit 80 ccm dieser Calciumsulfatlösung das beste Resultat erhält.

Wenn man *Spirogyra* in Nährlösung kultiviert, bemerkt *W. Benecke,*[50]) so kann die Schädlichkeit der Anionen und Kationen von Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Eisen-Chloriten, -Nitraten, -Sulfaten und -Phosphaten durch Hinzufügung von Ca-Ionen vernichtet oder doch verringert werden.

Ersetzt man die $^1/_{64}$ decinormale Calciumsulfatlösung durch eine $^1/_2$ decinormale Chlorstrontiumlösung, so bemerkt man, daß wieder 80 ccm dieser Lösung das beste Resultat ergeben.

Bei einer decinormalen Chlormagnesiumlösung erhält man das beste Ergebnis mit 80 ccm, bei einer $^1/_{128}$ normalen Zinksulfatlösung mit 20 ccm, bei einer $^1/_{64}$ decinormalen Bleiazetatlösung mit 10 ccm und endlich bei einer decinormalen Chlorbariumlösung mit 10 ccm.

Die Gewichts- und Maßangaben über die Keimungen wird man in der nachfolgenden Tabelle finden.

---

[48]) *W. J. V. Osterhout,* Die Schutzwirkung des Natriums für Pflanzen. Weitere Untersuchungen über die Übereinstimmung der Salzwirkungen bei Tieren und Pflanzen; in Pringheim's Jahrbücher f. w. Botanik, No. 2, Bd. XLI, S. 121—136 (1908).

[49]) *Henri Micheels,* Influence de la valence des métaux sur la toxicité de leurs sels; in C. R. Acad. Sc. (Dez. 1906). — Valence des métaux et toxicité de leurs sels vis-à-vis des graines, in Arch. internat. de Physiologie (Febr. 1907).

[50]) *W. Benecke,* Über die Giftwirkung verschiedener Salze auf *Spirogyra* und ihre Entgiftung durch Calciumsalze; in Ber. d. Dtsch. Bot. Ges., Bd. XXV, 6 (1907). — Ref. in Botan. Centralbl. No. 46 (1909).

Addierte $^5/_8$ decinormale Na Cl-Lösung	0 ccm	10 ccm	20 ccm	40 ccm	80 ccm	Experimentdauer
a) $^1/_{64}$ normale Ca SO_4-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	96	76	96	76	88	28. Nov. bis 16. Dez. 1905
Mittl. Länge der Wurzeln (in mm)	23	34	40	47	75	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,139	0,130	0,140	0,159	0,168	
b) $^1/_2$ decinormale Sr Cl_2-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	72	72	68	64	76	28. Dez. 1905 bis 15. Jan. 1906
Mittl. Länge der Wurzeln (in mm)	20	45	60	45	75	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,143	0,171	0,197	0,194	0,188	
b') $^1/_2$ decinormale Sr Cl_2-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	32	48	48	56	48	15. Mai bis 2. Juni 1906
Mittl. Länge des 1. Blattes (in mm)	95	100	125	105	125	
Mittl. Wurzellänge (in mm)	20	65	80	125	100	
c) decinormale Mg Cl_2-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	76	60	68	76	84	16.—31. Jan. 1906
Mittl. Wurzellänge (in mm)	12	30	35	40	90	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,132	0,164	0,152	0,154	0,172	
d) $^1/_{128}$ normale Zn SO_4-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	60	60	56	84	64	27. März bis 12. April 1906
Mittt. Länge des 1. Blattes (in mm)	75	85	120	100	90	
Mittl. Wurzellänge (in mm)	7	30	35	30	15	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,124	0,146	0,176	0,142	0,145	
e) $^1/_{64}$ decinormale Bleiazetat-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	56	56	56	56	44	10. April bis 1. Mai 1906
Mittl. Länge des 1. Blattes (in mm)	80	90	75	65	75	
Mittl. Wurzellänge (in mm)	6	15	10	8	6	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,128	0,130	0,129	0,135	0,135	
f) decinormale Ba Cl_2-Lösung						
Anzahl der Keime (in %)	48	64	44	60	40	21. April bis 8. Mai 1906
Mittl. Länge des 1. Blattes (in mm)	60	100	85	60	45	
Mittl. Wurzellänge (in mm)	8	55	55	10	10	
Mittl. Gewicht der Keime (in g)	0,127	1,170	0,154	0,131	0,111	

Dieser Antagonismus der Kationen erklärt auch die Notwendigkeit der Mischung der Calcium- und Magnesiumsalze in der praktischen Feldwirtschaft,[51]) denn man weiß, daß ein Überschuß an Calcium der Vegetation Schaden bringt.[52])

Diese Gegenwirkung erklärt ferner, wie ich anderswo[53]) geschrieben habe, die Tatsache, daß die physiologische Flüssigkeit, wenn oft von Ärzten angewendet, Gift sein würde, wenn sie mit reinem Chlornatrium anstatt mit gewöhnlichem Meersalz, das bekanntlich Chlormagnesium enthält, hergestellt würde.

Was den Antagonismus zwischen Natrium und Magnesium anbetrifft, so haben die mit Algen und Lebermoosen (Lunularia) gemachten Experimente keine Resultate geliefert, die den mit höheren Pflanzen (Weizen) und besonders mit Pilzen *(Botrytis cineria)* erhaltenen analog wären.

Der Antagonismus zwischen Natrium und Calcium aber hat Belege gefunden bei den Pilzen,[54]) den Algen, den Lebermoosen, den *Schachtelhalmen* und allen Phanerogamen, mit denen experimentiert wurde *(Allium, Helianthus, Zea, Pisum, Beta, Alopecurus, Linum, Lupinus, Vicia, Raphanus, Trifolium, Medicago).*[55])

MATERIALISMUS, ENERGETIK UND DIE THEORIE DER SUBSTANZ.

Von *P. De Heen,* Lüttich.

Das Hauptziel aller Naturwissenschaft besteht darin, eine geeignete Methode zu finden, die die von der Natur dargebotenen Tatsachen logisch mit einander verbindet und die Einheit in dieser tatsächlich heterogenen Wissenschaft aufstellt, ungeachtet der Frage, ob die Hypothese einer Wirklichkeit entspricht oder nicht. Unsere ganze Theorie basiert auf der Hypothese des Äthers, aber es ist für die Anschauungsart, die uns hier interessiert, gleichgültig, ob derselbe wirklich existiert.

§ 1.

Die energetische Methode und die Methode des gedachten substantiellen Modells (im Gegensatz zu dem gedachten materiellen Modell).

Bevor man mit der Kritik der tatsächlich angenommenen Vorstellungen über die Konstitution dessen, was man Materie nennt, beginnt, ist es wichtig, sich zu fragen, ob

---

51) Siehe die Arbeiten von *O. Loew* und seiner Mitarbeiter.

52) *Bulletin* No. 1, U. S. Dept. Agr., Bureau Plant Industry (1901). — *Czabek,* Biochemie der Pflanzen, vol. 2, S. 850. — *Konomato,* Bull. Coll. Agr. Tokyo, vol. 7, S. 599 (1908).

53) *Henri Micheels,* Sur l'eau distillée et le liquide physiologique, in Arch. internat. de Physiologie (Febr. 1907).

54) University of California, Publ. Botany, vol. 2, S. 317 (1907).

55) *Kearny und Cameron,* Report No. 71, U. S. Dept. Agr. (1902). — *Osterhout,* Journal of biological Chemistry, vol. 1, S. 363 (1906). — Botanical Gazette, vol. 42, S. 127 (1906); vol. 44, S. 259 (1907). — *Duggar,* Trans. Acad. Sciences, Saint Louis, vol. 16, S. 473 (1906). — *Benecke,* Bericht der Dtsch. Bot. Ges., Bd. XXV, S. 322 (1907).

es denn nötig ist, sich eine Vorstellung von dieser Konstitution zu machen, oder ob wir in Wirklichkeit nicht unsere Zeit mit nutzlosen Gedankenspielen verschwenden, da es ja als sicher anzunehmen ist, daß wir immer außer Stande sein werden, die Genauigkeit dieser unserer Einbildungskraft entspringenden Begriffe zu verifizieren. Es ist unbestreitbar, daß, wenn sich die Naturwissenschaften derselben entledigen könnten, sie sich sozusagen in die wissenschaftliche Hierarchie erheben würden, und, gegründet ausschließlich auf die großen Prinzipien dessen, was man Energie nennt, könnte die Physik fast Anspruch auf den Titel einer exakten Wissenschaft erheben.

Das ist der schöne Traum, der das Gehirn mancher hervorragenden Physiker beschäftigt und der sie schließlich dazu gebracht hat, die Wissenschaft der Energetik zu gründen, welche zweifellos eine große Anzahl von der Erfahrung gelieferter oder noch zu liefernder Tatsachen miteinander verbindet oder sie uns vorauszusehen gestattet.

Aber hier erhebt sich eine schwerwiegende Frage. Wird dieses wunderbare Verfahren allen Bedürfnissen der Naturwissenschaft genügen können? Mit andern Worten, wird sie eine so gute Verbindung und Voraussicht von Tatsachen gestatten, wie es eine andere Methode tat? Das kann man schwerlich zugeben. Z. B. frage ich mich, wie es mit dem abstrakten Begriff der Energie möglich sein wird zu sagen, daß, wenn das Mariottesche Gesetz erfüllt ist, die innere Reibung eines Gases unabhängig vom Druck sein muß, und daß sie gleichzeitig mit der Temperatur wachsen muß. Das ist aber ein Ergebnis der kinetischen Gastheorie, wie unvollkommen diese auch sei.

Man muß sich also von vorn herein ein Modell vorstellen, das man nachher abstrahieren kann, so wie ein materieller Würfel die Vorstellung eines abstrakten Würfels gestattet.

Es handelt sich hier durchaus nicht, wie *Ostwald* denkt, darum, „einen hypothetischen Einfall in die Geheimnisse der Natur zu machen“ oder sich der Lösung eines „Scheinproblems“ zu ergeben, denn nichts ist vom Standpunkte der Naturwissenschaft aus gleichgültiger als zu wissen, ob das vorgeschlagene Modell der Wirklichkeit entspricht oder nicht. Wir verlangen von dem Modell bloß, daß es Tatsachen zu verbinden und vorauszusehen gestatte, die ohne dasselbe immer zusammenhanglos bleiben würden, trotz allen guten Willens und der hervorragenden Eigenschaften der Wissenschaft dessen, was man *Energie* nennt, welche Wissenschaft ich als *umfassende Wissenschaft* bezeichnen möchte, da sie alle Theorien und alle Tatsachen der Physik beherrscht und umfaßt. Aber wenn sie auch die Tatsachen umfaßt, so erlaubt sie doch nicht immer deren *Klassifizierung.* Sie ist *fundamental,* aber dennoch ungenügend, und hier werden wir auf die Methode geführt, die ich unter dem Namen *Methode des gedachten substantiellen Modells* darlegen will. Das Bedürfnis nach dieser Methode hat sich überdies seit längst verflossenen Zeiten unaufhörlich fühlbar gemacht, und die Abstraktionisten haben sich manchmal vergebens gesträubt, ihm zu opfern. Ich habe die Anhänger der *Laplace*schen Kapillartheorie im Verdacht, daß sie eine gewisse Geringschätzung für das Modell haben, und das ist ein interessantes Beispiel für die Anwendung des *unbewußten Modelles,* des allergefährlichsten, welches der unbewußten Hypothese entspricht. Dieses unbewußte Modell führt zwei gleich falsche Begriffe ein: den des materiellen Elements, und den der Wirkung auf die Entfernung. Ich meine das *Newtonsche Modell,* das zwar für die Erklärung der siderischen Welt genügt, aber unzulänglich für die Erklärung der tellurischen ist.

Bemerken wir noch, daß wir, umgekehrt wie unsere Vorgänger, glauben, daß die

Klassifizierung der Naturerscheinungen nie mit Hilfe der Vorstellung eines *materiellen* Modelles erreicht werden kann; wir müssen höher gehen und die Materie nur als einen besonderen Fall des Bewegungszustandes der Substanz betrachten.

Kommen wir jedoch auf die *Energetik* zurück. *Ostwald* bemerkt in einem interessanten Artikel über die Energetik, daß der Wissenschaftler niemals den Weg, den er entdeckt hat, bis ans Ende verfolgt, und führt als Beispiel *Lavoisier* an, der immer noch das Licht und die Wärme in seine Tabellen der Körper einstelle. Ich frage mich aber, welcher wesentliche Unterschied zwischen dem Irrtum *Lavoisier's* und dem *Ostwald's* besteht. Für *Ostwald* sind die Wahrnehmungen, die wir als Materie, Wärme, Licht, Elektrizität, Magnetismus bezeichnen, wohl Kundgebungen der Energie, aber diese Energien sind nach ihm Materien, so daß sie als *verschiedene Wesen* bezeichnet werden können, genau wie die Körper *Lavoisier's*. Es gibt also für diese beiden Gelehrten eine Reihe von verschiedenen Objekten, ob man diese Objekte nun mit dem Namen *Körper* belegt oder als Energien bezeichnet, ist dabei gleichgültig. Der einzige wirkliche Unterschied liegt in der Umwandelbarkeit einer Energie in eine andere, aber diese Energien bleiben deshalb immer noch separate Begriffe, ohne irgendwelche Verbindung. Das sind Arten von *Ruheenergien* (?!); sie können keiner Bewegungsart mehr entsprechen. Wir haben die Körper im Zustand der Bewegung gesehen, als sich diese aus der mechanischen Energie entwickelte, aber da wir z. B. die Bewegung nicht mehr in der Wärmeerscheinung sehen, so nehmen die Anhänger der Energetik diese einzelnen Energien an, die wir auf keine Weise begreifen können.

Man kann diesen Gedanken der Energetiker, nach dem, wenn man einmal Energie von der sogenannten Materie wegnehme, *nichts* übrig bliebe, (wenn das für uns auch nicht bedeutet, daß *Materie* übrig bleibe) noch weiter einer Phantasie vergleichen. Diese Auffassung der Energie ohne Sitz widerstrebt dem Verstand; anderseits ist aber der Sitz nicht die *Materie* sondern eine von Natur aus sehr verschiedene *Substanz*, der wir erdachte oder wirkliche Eigenschaften *grundlos* zuschreiben dürfen und welche die Anhängung der Naturphänomene gestattet.

Die Lehre der Energetik ist also für sich allein ein ungenügender Klassifikationsfaktor. Aber wir müssen noch eine weitere Frage stellen: Ist diese Lehre in Übereinstimmung mit den Gesetzen der Logik? Und zur Lösung derselben wollen wir zunächst die Begriffe von *Masse* und *Kraft* untersuchen.

Um unseren Gedankengang leichter verständlich zu machen, wollen wir einen Vergleich anstellen, der trotz seiner Ungenauigkeit behilflich sein dürfte: Vergleichen wir die *differentielle Reibung*, von der sich der Begriff der Masse ableitet, mit der *normalen Reibung*.

Wenn wir z. B. eine Flüssigkeit betrachten, so können wir sagen, daß sie im *Potentialzustand* eine gewisse innere Reibung besitzt, d. h. wenn wir die Flüssigkeitsschichten in ihrer Stellung zu einander verrücken, *wird Reibung entstehen*. Wir brauchen diese Reibung nicht zu verwirklichen, um sagen zu können, daß die Flüssigkeit eine gewisse Viskosität besitzt. Diese Eigenschaft besteht also im *Potentialzustand*, und wir können sie sichtbar werden lassen, wenn wir wollen.

Nun können wir beim Äther, oder allgemeiner der *Substanz*, die keine innere Reibung, wohl aber eine innere Differential-Reibung besitzt, dieselben Betrachtungen anstellen, wenn wir für die gewöhnliche Reibung die differentielle einsetzen, die beim Äther im Potentionalzustand besteht. Der Differentialreibungs-Koëffizient oder die Masse stellt eine Kraft dar, die *existiert hat*, als man einen Körper in Bewegung

setzte, oder *existieren wird*, sobald man dies tut. Diese Größe hat also nichts Tatsächliches oder Wirkliches an sich, gerade wie wenn wir sagen, daß ein Körper einen gewissen Ausdehnungskoëffizienten besitzt, d. h. daß er sich eventuell gemäß der angegebenen Größe ausdehnen kann; und so ists auch bei dem Koëffizienten der Masse.

Nachstehend gebe ich die verschiedenen äquivalenten Benennungen der Größe, die man in der Mechanik gewöhnlich mit m bezeichnet, a) wenn diese Zahlengröße das Beharrungsvermögen, b) wenn sie einen Koëffizienten ausdrückt:

I.	II.
a) *Innerliche* Differentialreibung? entsprechend einer Beschleunigung gleich der Einheit. (Tatsächlich.)	a) Differentialreibung entsprechend einer Beschleunigung gleich der Einheit.
b) Koëffizient *innerlicher* Differentialreibung? (Tatsächlich.)	b) Differentialreibungs-Koëffizient.
III.	**IV.**
a) Beharrungsvermögen entsprechend der Beschleunigungseinheit.	a) Actuelle Trägheit.
b) Abstrakte Masse.	b) Potentiale Trägheit.
V.	**VI.**
a) Actuelle Masse.	a) Konkrete Masse m_c.
b) Potentiale Masse.	b) Potentinle Masse.

Zeigt jemand eine gewisse Schwierigkeit, die Masse als eine Differentialreibung aufzufassen, so werden wir ihn ersuchen, sich einmal nicht mehr mit der Masse zu beschäftigen, sondern sich einfach einen flüssigen Körper vorzustellen, in dem z. B. eine Kugel mit einer gewissen einheitlichen Geschwindigkeit v verschoben wird. Wir setzen voraus, daß diese Flüssigkeit mit der bemerkenswerten Eigenschaft ausgestattet ist, eine innere Reibung gleich Null zu haben und infolgedessen der gleichförmigen Bewegung der Kugel keinerlei Widerstand entgegenzusetzen, aber jeder Veränderung von v einen Widerstand zu bieten, den man proportional zu v annimmt. Hiernach muß, wenn wir den Widerstand, der sich der Veränderungseinheit entgegenstellt, d. h. den Differentialreibungs-Koëffizienten, mit φ bezeichnen, der Widerstadt für $\frac{dv}{dt}$ Einheiten

$$F = \varphi \frac{dv}{dt}$$

sein. Vergleichen wir dieses Resultat mit dem für die Masse gültigen, daß wir wie folgt schreiben können:

$$F = m \frac{dv}{dt'}$$

so dürfen wir rechtmäßig schließen, daß:

$$\varphi = m^*).$$

*) Wir möchten hier bemerken, daß es schon etwas Ähnliches in der uns bekannten Materie gibt: Man bemerkt, daß die Reibung beim Herausziehen eines Keiles im allgemeinen größer ist.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Begriffe der Masse und der Trägheit in Wirklichkeit dieselben sind wie die von uns angenommenen, mit dem einzigen Unterschied, daß man für die begreifbare Differentialreibung etwas Äquivalentes, das man jedoch nicht begreifen kann, eingesetzt hat. Die Erwägungen und Schlüsse, die wir jetzt machen wollen, sind also zutreffend, ob der Leser sie nun mehr oder weniger schätzt.

Nach dem obigen kann man den Ausdruck der Kraft F in zwei Weisen schreiben:

1.) $$F = m_c\, w$$

2.) $$F = m_a\, w$$

Die konkrete Masse m_c stellt also eine tatsächlich wirkende Kraft dar und ist imstande, dem betreffenden Körper eine Beschleunigung gleich der Einheit zu erteilen.

Die abstrakte Masse m_a hingegen stellt dieselbe Kraft dar, hat aber vorher gewirkt oder muß eventuell nachher wirken, um diese Beschleunigungseinheit zu bestimmen. Sie setzt voraus, daß der Körper in Ruhe oder in gleichförmiger Bewegung ist.

Wenn wir also die Dinge im *actuellen Zustande*, wenn der Körper in Ruhe oder in gleichförmiger Bewegung ist, betrachten, so erhalten wir als notwendige Folgerung:

$$F = m_a = 0.$$

Wenn wir schreiben $m_a = m_c$, so drückt dies Begriffe von der Grösse Kraft aus, gleich verschiedenen Zeiten, Vergangenheit, Zukunft und Gegenwart.

Die Redensart „Erhaltung der Kraft" ist ein veritabler Mißbrauch der Sprache: *es gibt keine erhaltene Kraft*, es gibt bloß einen neuen Bewegungszustand, der das Erscheinen einer Kraft bestimmen wird, sobald man ihn wieder stört. Es ist ebenso absurd zu sagen, daß eine Kraft *tatsächlich* gleich der Qualität der *abstrakten Masse* des Stoffes oder gleich dem Differentialreibungs-*Koëffizienten* mal der Zahl von Beschleunigungseinheiten, die man ihm erteilt, ist, wie z. B. zu behaupten, daß eine Kraft gleich dem Produkt aus Porosität und Geschwindigkeit sei, oder daß eine Arbeit gleich dem Produkt von Viskosität und zurückgelegtem Weg sei. Arbeit erscheint nur dann, wenn man einen Körper in einem hemmenden Medium verschiebt.

Wir können, wie hier für die Kraft, genau dieselben Erwägungen für die Energie anstellen. Die Energie existiert erst in dem Moment, wo der Spieler dem Billardball mit dem Queue den Stoß gibt, und existiert nicht mehr sofort darnach; es geht allerdings ein neuer dynamischer Gleichgewichtszustand des Weltalls hervor, der dieselbe Energieaufwendung fordern würde, wenn man die ursprüngliche Ordnung wiederherstellen wollte. Das Produkt $\frac{m_a\, v^2}{2}$ ist eine rein abstrakte und irreelle Größe. Derjenige aber, der das Weltall mit scheinbaren Größen konstruieren will, gleicht dem, der die Welt aus rein geometrischen Formen zusammensetzen wollte.

Wenn wir also nicht das Recht haben, die Existenz einer mechanischen Energie *im Zustand der Erhaltung* anzunehmen, so sind wir noch viel weniger berechtigt, dieses nicht existierende Ding zu abstrahieren; hierdurch wird aber die Energetik als eine Lehre, die *keiner Wirklichkeit entspricht oder entsprechen kann*, verworfen.

Die Redensart „Erhaltung der Energie" stellt einen ebenso offenkundigen Mißbrauch dar wie der Ausdruck „Erhaltung der Kraft". Es besteht in Wirklichkeit nur ein Zustand mittlerer und unveränderlicher Bewegung der Substanz, die das Ganze des Weltalls oder eines Raumes, den man mit dem Gedanken umschreiben kann, zusammensetzt, welcher Zustand lokale Veränderungen erleiden kann. Wenn z. B. der Bewegungszustand in einem gegebenen Raume abnimmt, so muß er notwendigerweise in einem

anderen Raume zunehmen, und wenn der dynamische Gleichgewichtszustand hergestellt ist, *gibt es keine Energie mehr,* gibt es nur noch ein *kinetisches Potential.*

Dieser neue dynamische Gleichgewichtszustand ist hergestellt worden durch die Leistung einer Arbeit, die als Maß eine *Kraft* m_c hat, welche imstande ist, die Differentialreibung der betreffenden Materie zu überwinden und das in dem Maße, daß dieser Körper eine Beschleunigung gleich der Einheit in der Sekunde erwirbt. Wenn die Beschleunigung w mal größer ist, so wird diese Kraft gleich m_c w. Anderseits ist der von dem Punkt, wo die Kraft angewendet wurde, in dieser Sekunde zurückgelegte Weg gleich $\frac{w}{2}$. Die Arbeit wird also gleich m_c w $\cdot \frac{w}{2}$ sein, was numerisch gleich m_a w $\cdot \frac{w}{2}$ ist, einer Größe, die nichts Reelles mehr an sich hat, sondern nur die Betrachtung einer vergangenen oder zukünftigen Arbeit in sich schließt. Nun kann aber ein kinetisches Potential immer nur ein kinetisches Potential sein und nie ein kalorisches *an sich* oder ein elektrisches *an sich* werden; wenn also diese Eigenschaften Energie *manifestieren* können, so müssen sie unbedingt kinetischen Potentialen entsprechen. Der Fundamentalbegriff der Energetik ist unannehmbar, wenn man sich auf den Standpunkt der Logik stellt, denn Abstraktion kann man bloß auf konkrete Dinge anwenden und nicht Dinge, die selbst abstrakt sind.

Untersuchen wir eine andere Größe: das statische Potential und die Kraft.

In all dem bisher Gesagten bedeutet die Kraft eine Veränderung des Bewegungszustandes eines eine geradlinige Bahn durchlaufenden Körpers. Betrachten wir z. B. eine Schießscheibe, auf die man eine Federkraft wirken läßt, deren elastische Kraft bei der Zusammendrückung deutlich dieselbe bleibt. Wenn ein in gleichförmiger Bewegung befindliches Geschoß diese Scheibe trifft, so wird sie von dem Augenblick an einer konstanten Kraft unterworfen, welche während der ganzen Dauer der gleichmäßig verzögerten Bewegung wirken wird und die den Wert

$$F = m_c \, w$$

hat, wobei m_c die konkrete Masse des Geschosses darstellt und wobei die Masse der Scheibe zu vernachlässigen ist.

Diese Kraft, die man eigentlich lebendige Kraft nennen sollte (anstatt $m_c W^2$ mit diesem Namen zu bezeichnen), weil sie einer zeitweiligen und scheinbaren Veränderung des Bewegungszustandes eines Körpers entspricht, ist nicht die einzige, die wir *scheinbar* bei der Vorstellung des Weltalls vor uns haben. Es gibt auch Kräfte, die *statisch* genannt werden, obwohl sie in Wirklichkeit nicht statischer sind als die ersteren, sondern nur eine *dauernde Veränderung* des Bewegungszustandes bezeichnen. Zu diesen gehört der von einem Gas oder Dampf auf einen Kolben ausgeübte Druck, den man als das Ergebnis der Bewegung der Elemente auffassen kann, wie auch die centrifugale Kraft, die eine permanente Veränderung der geradlinigen Bewegung in einem zu ihrer Richtung normalen Sinne bedeutet. Der Koëffizient der dauernden Veränderung hat den Wert $\frac{v^2}{r}$, der hier an stelle des w tritt, während v die Geschwindigkeit und r den Radius der Krümmung darstellt. Der Wert dieser Kraft ist also:

$$m_e \cdot \frac{v^2}{r}.$$

Wir können endlich auch die von einem *Torsionsfaden*, ähnlich der elastischen Fiber, ausgeübte Spannung oder Abstoßung verstehen, wenn wir sie geschickt ins Licht der schönen Experimente von *Weyher* stellen; der Ursprung dieser Kraft ist ähnlich dem der centrifugalen Kraft.

Diese Beispiele mögen genügen um zu zeigen, daß es scheinbar statische Kräfte geben kann, die es in Wirklichkeit aber nicht mehr als die andern sind.

Darnach muß es genau dasselbe mit dem sogenannten *statischen Potential* sein, das in Wirklichkeit ebenso kinetisch ist wie das andere. In der Tat, betrachten wir beispielsweise einmal einen Körper, der unter dem Einfuß der Schwerkraft steht, einem Einfluß, den man als Folge der Existenz eines kinetischen Potentials auffassen kann. Die Verlängerungen des materiellen kinetischen Potentials, vergleichbar dem *Torsionsfaden*, können als den Körper antreibend angenommen werden. Wenn dies so ist und wir transportieren ein Gewicht in eine gewisse Höhe, so verändern wir den dynamischen Gleichgewichtszustand des Weltalls in genau demselben Maße wie wenn eine Veränderung des Bewegungszustandes der Substanz vor sich geht.

Ist die Masse eine vectorielle oder eine skaläre Größe?

Die konkrete Masse m_c ist klarerweise vectoriell, da sie ja eine nach einer bestimmten Richtung wirkende Kraft darstellt. Die abstrakte Masse m_a hingegen ist eine scaläre Größe, da die Kraft, die erforderlich *gewesen ist* oder *sein wird*, um eine Beschleunigung einer Einheit zu erlangen, unabhängig von der Richtung dieser Kraft ist.

Wenn wir die mechanische Masse betrachten und von dem Begriff der Verdrängung der in ihrem Ganzen genommenen Materie ausgehen, so ist die abstrakte Masse konstant, was auch immer der Sinn der Bewegung der Materie sei; diese Masse ist also nicht vectoriell.

Nichts verhindert uns, die Möglichkeit einer Veränderung dieser Masse mit der Geschwindigkeit zu denken; es ist nicht absurd anzunehmen, daß der Differentialreibungs-Koëffizient nicht derselbe sei, wenn die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen zwei sukzessiven Ätherschichten wechseln. Man könnte also in einem bestimmten Augenblick die Beschleunigung unter der Wirkung einer konstanten Kraft abnehmen sehen.

Betrachten wir nicht mehr die Verschiebung der Masse in ihrem Ganzen genommen, sondern die Verschiebung der Ionen oder der Elemente, die sie zusammensetzen, in Bezug auf einander, so haben wir uns mit den *inneren Massen* oder den sogen. *elektromagnetischen Massen* zu beschäftigen. Hier können wir, selbst im Falle der geradlinigen Bewegung, uns eine vektorielle abstrakte Masse denken; in der Tat können die Ionen, die aus dem Atom hervorgehen, die Schraubenbewegung des Ions *für sich* oder *gegen sich* haben, gerade wie man ein Schiff vorn oder hinten antreiben kann, um es vorwärts zu bewegen. Die abstrakte Masse wird sich also wenigstens so verhalten, als ob sie im ersten Falle schwächer wäre als im zweiten. Das Element wird im ersten Falle positiv und im zweiten Falle negativ genannt, *ist aber in jedem dieser Fälle gleich groß*. Man könnte sich noch denken, daß sich die abstrakte Masse verhält, wie wenn sie verschieden wäre, wenn man die Ionen in einer zu ihren Achsen normalen Richtung verschiebt.

Man hat nicht mehr Recht zu sagen, daß diese innern oder elektromagnetischen Massen bloß *fiktiv* sind, als z. B. daß die innern Drucke gedachte und die äußern wirkliche wären.

Der philosophische Irrtum der Energetik besteht also darin, daß sie die Energie der Bewegung $\frac{m_a w^2}{2}$ (ein besonderer Fall der Energie in dieser Wissenschaft, aber gleichzeitig ein *Abweichungspunkt*) als etwas Tatsächliches oder Wirkliches auffaßt. Wie wir soeben gesehen haben, stellt dieser Ausdruck nur ein Potential dar, und die Energie wird erst zur Wirklichkeit *im Moment der Dissipation dieses Potentials.* Man kann aber, wie bereits mehrfach erwähnt, nur etwas Konkretes abstrahieren und nicht etwas, das schon an sich abstrakt ist.

Die Energie entsteht also in Wirklichkeit erst in dem Augenblick wo sie sich umsetzt, d. h. in dem Augenblick, wo eine Veränderung der Geschwindigkeit und damit der Erscheinung der Masse eintritt.

Wir bemerken nebenbei, daß ein großer Unterschied zwischen den Begriffen *Übertragung (transport)* der Energie oder genauer des kinetischen Potentials und *Umsetzung (transmission)* dieses Potentials besteht. Wir können einen Druck, d. h. ein Potential, auf einen Kessel übertragen *(transporter),* ohne es deshalb umzusetzen *(transmettre)* oder zu verbrauchen. Umsetzung kann nur dann stattfinden, wenn eine Veränderung des mittleren Bewegungszustandes der Elemente, die das Gas ohne Druck zusammensetzen, eintritt.

Das Licht *setzt sich um,* aber es *überträgt sich nicht.* Die von uns bekämpften Physiker nehmen noch an, daß die Elektrizität *sich übertrage* und, am Ziel angekommen, *sich umwandle.* Wir nehmen nur an, daß sie sich, wie das Licht, *umsetzt.*

Ist man nun berechtigt, das Weltall mit diesem Phantom der Einbildungskraft, *der Energie* zu konstituieren? Ich glaube, daß viele, die sich in meinen Gedankengang versetzen, mit Nein antworten werden; was mich anbetrifft, so würde ich gern ja antworten.

Hat *Newton* nicht den Körpern die Eigenschaft der gegenseitigen Anziehung zugeschrieben?

Nun, diese Eigenschaft war nicht nur fiktiv, sondern sogar absurd. Es ist jedoch deshalb nicht weniger wahr, daß sie genügend gewesen ist, um die Erklärung der siderischen Welt zu liefern.

Wenn man mir also sagen würde, daß es absurd sei anzunehmen, daß ein Körper im Ruhezustand keine Masse habe (ich habe soeben gezeigt, daß dies auf einem Mangel an Verständnis der Worte beruht), so würde ich antworten, daß ich gerade diese Diskussion als nutzlos erachte, da ich ja die Tatsachen der Physik schließlich auf eine bequemere Art und Weise deute, gerade wie man die Tatsachen der Astronomie bequemer deuten kann, wenn man die Anziehung einführt. Wir haben nun aber soeben gesehen, daß die Fiktion der Energie ungenügend ist, um diese Verbindung der Tatsachen herzustellen, und das ist der erste und Hauptgrund, weshalb wir die *Energetik* nicht akzeptieren.

Ersetzen wir einmal das Prinzip der Erhaltung der Energie durch die folgenden beiden Prinzipien.

1. Das Prinzip der Erhaltung der Substanz;
2. Das Prinzip der Erhaltung des kinetischen Potentials der Substanz.

Wenn es möglich ist, ein physikalisches Weltbild mit den Begriffen *Materie* und *Bewegung,* denen man sich gezwungen gesehen hat, *Kraft* und *Masse* hinzuzufügen, zu konstruieren, so ist es möglich, die Welt mit Einführung der beiden Faktoren der *Substanz* und der *Bewegung* zu begreifen.

Der Gedanke, der uns die Substanz für die Materie setzen läßt, ist genau derselbe, der *Ostwald* veranlaßt, die Energie für die Materie zu setzen.

Ostwald hält die Energie für allgemeiner als die Materie, es ist genau dasselbe bei der Substanz.

Aber, wird man mir vielleicht sagen, mit der Einführung der Substanz bringen Sie eine neue Hypothese herein. Ich werde antworten, daß es ganz und gar gleichgültig ist, ob die Substanz existiert oder nicht: ich führe einen *Klassifikationsfaktor* ein; wenn er genügend ist, kann man nichts dagegen einwenden, wenn er ungenügend ist, wird man nach etwas anderem suchen müssen. Die Energetik führt nicht nur eine Hypothese ein, sondern eine philosophische Unmöglichkeit, was uns jedoch nicht abhalten würde sie zu akzeptieren, wenn sie dem beabsichtigten Ziele Genüge getan hätte.

Die Energetik bezeichnet übrigens deutlich eine Übergangsperiode in der Evolution des Gedankens zur Wahrheit, d. h. hier zur wahren Methode, da sie sich mit Recht gegen diejenigen aufrichtet, die annehmen, daß die sogenannte Materie eine innerliche Wirklichkeit besitze und daß sie nicht eine Äußerung des Bewegungszustandes in einer Substanz bilde, welche nicht die Eigenschaften der Materie aber unvergleichlich transzendentere besitzt.

Ostwald bemerkt von einem anderen Standpunkt aus, daß *Leibnitz* und später *Du Bois-Reymond* mit Recht ein unüberwindliches Hindernis für die mechanische Auffassung der Welt darin gesehen haben, daß sich bewegende *träge* oder *materielle Elemente* uns auf keinen Fall gestatten können, den *Gedanken* zu begreifen. Dieses Argument verschwindet sofort, wenn wir, anstatt die *Materie* als Ausgangspunkt zu nehmen, die *Substanz* betrachten, die die *Eigenschaft der Trägheit* nicht besitzt.

Wir können der Substanz sogar die Eigenschaft des Denkens als wesentliche Eigenschaft zuschreiben. Das Gehirn würde dann nur noch ein Apparat sein, der fähig ist, den universellen Gedanken, welcher es durchtränkt, mehr oder weniger vollkommen zu assimilieren, so wie wir die Nahrungsmittel assimilieren. Das sind allerdings nur Träumereien, und ich hätte sie nicht erwähnt (da Gedanken dieser Natur ihren Platz richtiger in einem philosophischen Anhang, unabhängig von der eigentlichen Physik, haben), wenn nicht hervorragende Männer wie die von mir oben zitierten sie zum Gegenstand ihrer Überlegungen gemacht hätten. Wenn sie jedoch, streng genommen, kein wissenschaftliches Interesse haben, so haben sie wenigstens den Vorteil, daß sie vom Weltall den paradoxen Schein entfernen.

§ 2.

Die *Unzulänglichkeit* der Energetik *als Klassifikationsmittel* hätte die Physiker nicht bestimmen können, die Energetik einmütig als den Bedürfnissen der Naturwissenschaften entsprechend anzuerkennen. Die Notwendigkeit des fiktiven Modells hat sich jedoch immer fühlbar gemacht, und daher fügten sie der Energetik weiter (vielleicht zum Schaden) den Begriff der *materiellen* Elemente und der in Bewegung befindlichen *Elektronen*, die wieder eine *Masse* (?) und *Kräfte* (?) hätten, hinzu.

Das führt uns zu einer eingehenden Betrachtung der Zeit *Newtons* und seines Modells, zur Untersuchung der sogenannten Materie. Eine Zeit, die der energetischen übrigens um so viel vorausging.

Man weiß, mit welch kolossalem Widerhall die Entdeckung *Newtons* überall aufgenommen wurde. Ein einfaches Gesetz konstituiert in sich die wunderbare Synthese,

aus der die Mechanik des Himmels hervorgeht, und dieses Gesetz ist: daß die Dinge geschehen, wie wenn die sogenannten Wirkungen auf die Entfernung im direkten Verhältnis des Produktes der wägbaren Quantitäten Materie und im umgekehrten Verhältnis des Quadrats der Entfernung erfolgten.

Was einem in dieser *Synthese* von vornherein auffällt, ist ihre große Einfachheit auf der einen Seite und die Tatsache, daß man aus ihr *analytisch* so glänzende Resultate hat ableiten können, auf der andern, und das ist's, was die Physiker verführt hat. Wenn die Erklärung des Himmels auf einem so einfachen Wege möglich war, so schien die materielle Welt sich auf ähnliche Weise erklären lassen zu müssen. Dieser Gedanke ist in der Tat sehr verführerisch, und er sollte mehrere Jahrhunderte lang die Physiker auf einen gefährlichen und endlosen Weg, mit einem Wort, in den chaotischen Zustand unserer heutigen Physik führen. So behandelt man z. B., obwohl man davon überzeugt ist, daß zwischen Wärme und Elektrizität eine bestimmte Beziehung besteht, diese Kapitel heute noch von einander fast vollständig unabhängig.

Neben diesen Kapiteln steht das des Lichtes, wo man schon deutlicher eine Beziehung mit der Elektrizität verspürt. Aber wenn man an die Theorie der Gase denkt, in der man annimmt, daß letztere aus kleinen *elektrischen* (?) oder nichtelektrischen Körperchen zusammengesetzt sind, so wird man von einem gewissen Unverständnis befallen, indem man unterrichtet wird, daß diese *ungeordneten* Bewegungen die Wärme konstituieren und die Strahlung des Raumes mit solcher Präzision emittieren und absorbieren, wie die Stimmgabel den Laut. Allerdings schreibt man diesen Elementen auch Kreisbewegungen zu, deren Energie unter dem Einfluß einer Vibration wächst (?). Das ist der traurige Anblick dieser Wissenschaft. Der Mensch besitzt jedoch die schätzenswerte Fähigkeit der Anpassung an die Umwelt, und das ist mit ein Grund der Möglichkeit ihrer Existenz. Diese Anpassung ist also eine sehr schätzenswerte Fähigkeit, obwohl sie, ins Gebiet des Intellektuellen übertragen, nicht gerade günstig für die Evolution ist. Es gibt z. B. Gelehrte, deren Accomodation so groß ist, daß sie glauben, die Grundlagen der Naturwissenschaft, wie sie heute angenommen werden, seien definitiv und unwandelbar.

Diejenigen, die sich spezieller mit der Analyse beschäftigen, kümmern sich übrigens nicht mehr um eine so geringe Sache; sie benutzen ein heroisches Mittel. Da die Synthese uns Schwierigkeiten macht, werden wir sie sein lassen, denken sie. Machen wir es uns zur Aufgabe, über die *bewußten* oder *unbewußten* Synthesen, die uns auf einige genaue Gleichungen geführt haben, einen Schleier zu ziehen und uns nicht mehr darum zu kümmern. — Ein Strauß würde nicht besser gedacht haben, wenn er seinen Schnabel unter den Flügel steckte. — Ob es sich um die Analyse oder um das vollkommenste Werkzeug der Welt handelt, es wird nur etwas vollbringen, wenn es zur Bearbeitung von Materialien, d. h. Synthesen, verwendet wird, und der reinste Analytiker tut dies beständig, wenigstens *unbewußt*. Die Energetik hätte niemals existiert, wenn man nicht ein Geschoß durch den Raum hätte fliegen sehen, und dasselbe läßt sich von der Geometrie sagen, hätte man nie feste Körper gesehen. Das Modell ist die Grundlage der Naturwissenschaften, und dieses Modelles möchte man sich entledigen! Es ist daher verboten, zu sehen und sich Vorstellungen zu machen, und man versucht, die Physik der Dinge vollständig von dieser Welt loszutrennen.

Ich frage mich z. B., wo die Lichttheorie *(die einzige schöne Theorie der Physik)* wäre, wenn man sich nicht um die Form dieser Energie bekümmert hätte (eine Form, die ohne unsere Voreingenommenheit ebenso dem Newtonschen Korpuskel wie dem

vibrierenden Äther entsprechen könnte), und wenn man auf der Behauptung bestanden hätte, es genüge zu wissen, daß das Licht eine Form der Energie sei, nach deren Art man nicht zu fragen habe, *wie man das bei der Elektrizität zu tun angibt.*

Diese vollständige Abwesenheit irgend welcher Bemühung in dieser Richtung kann indessen sonderbar erscheinen, denn wenn man mit *Poincaré* annimmt, daß es unendlich viele Synthesen für die zufriedenstellende Lösung des Problems gibt, so dürfte das den Anhängern dieser Anschauungsweise nicht schwierig erscheinen, obwohl man sich in Wirklichkeit fragen kann, worin, außer der Vibrationsbewegung, die unzähligen Bewegungsarten bestehen könnten, die uns den Begriff der Lichtbewegung liefern sollen.

Bevor wir fortfahren, halte ich es für zweckmäßig, den Geistesprozess, der einen Fortschritt in der Physik und Mathematik kennzeichnet, anzudeuten. Man stellt sich oft vor, daß ein analytisches oder geometrisches Theorem einfach im Verfolg des Exposés des Forschers entdeckt wird, der progressiv vom Bekannten zum Unbekannten übergeht. In Wirklichkeit ist das jedoch ganz anders; der Mathematiker erfaßt die Wahrheit, bevor er sie demonstriert hat, und er erreicht dies, indem er mit oft ganz vagen Begriffen arbeitet; er sieht nur, *daß das oder jenes so sein muß*, und darin besteht sein Genie. Nachdem die Wahrheit einmal dunkel erkannt ist, übernimmt sein Gehirn gleich einer Maschine die Nacharbeit und rastet nicht, bis das Band, das das Bekannte mit dem Unbekannten verknüpft, gezeigt ist. Mit einem Wort, jeder Fortschritt erfordert, daß man den Fuß erst ins Unbekannte setze und dann nach dem Bekannten zurückkomme. Der Rechner veröffentlicht jedoch im allgemeinen seine Arbeit nicht so, als ob diese zwei Phasen eine vollständige Evolution erlitten hätten, und die erste von ihnen zeigt er überhaupt nicht.

Welcher Unterschied besteht nun zwischen dem Prozess der Synthese und dem der Analyse? Qualitativ sind sie in Wirklichkeit gleich, quantitativ aber sehr verschieden. Der *Schritt* des Mathematikers wird im Falle des Synthetikers *meilenlang*, und die Rückbewegung aus dem Unbekannten in das Bekannte stellt nicht Stunden und Tage, sondern Jahre und sogar Jahrhunderte dar.

Man erinnere sich nur, daß es ungefähr zwei Jahrhunderte gedauert hat, bis die Lichtsynthese aufgestellt war, obwohl sie bereits von *Huyghens* klar formuliert worden war.

Wir werden also hieraus schließen, daß es ganz unmöglich ist, in den Naturwissenschaften einen ernstlichen Fortschritt durch *kleine Schritte* zu erreichen, wie es die Analytiker machen. Es wäre das genau so chimärisch wie in der Rechnung Fortschritt zu erstreben und das Gehirn zu zwingen, sich aller Intuition zu enthalten.

Beachten wir nun die ganze Schönheit der von *Huyghens*, *Young* und *Frensel* angegebenen Hypothese; die Vorstellung einer Mechanik des Äthers führt direkt zu wunderbaren Resultaten. Wenn man jedoch eine Analyse der Materie vornehmen will, so stellen sich die Schwierigkeiten und Konfusion ein.

Was ist die Ursache dieser unüberwindlichen Schwierigkeiten? Man kann sie eine doppelte nennen: Zunächst ist es jener Glaube, daß die Phänomene der Materie in analoger Weise analysiert werden können, wie Newton den Mechanismus der Bewegung der Himmelskörper gezeigt hat. Diese Anschauungsweise schließt aber gleichzeitig mangelhafte bewußte Hypothesen wie auch unbewußte, die gefährlichsten, ein, wie *Poincaré* sagt.

Die mangelhafte, bewußte Hypothese ist die der angeblichen Fernwirkung. Die

Analyse der Materie ist ohne diesen abstrakten Begriff unmöglich, gerade wie die Analyse des Lichts ohne den abstrakten Begriff der Energie unmöglich wäre. Die Fernwirkung kann aber nicht mehr als eine *statische Kraft* betrachtet, sondern muß als eine *Manifestation der Energie* oder genauer der *Bewegung der Substanz* angesehen werden. Die unbewußte Hypothese ist die des materiellen *Punktes.* Auf die unkorrekte Sprache wollen wir hier nicht weiter achten, da es ja weder materielle Punkte, noch Linien, noch solche Ebenen gibt; wir wollen uns nur mit dem tiefen und ungenauen Gedanken beschäftigen, den die Bezeichnung „unendlich kleine Menge Materie" enthält. Hier fängt nämlich die unbewußte Hypothese an, indem angenommen wird, daß die Materie eine objektive Wirklichkeit mit wesentlichen Eigenschaften sei, und das ist der *große Fehler,* der gleich am Anfang aller physikalischen Theorien begangen wird. Die Alten glaubten schon, daß es eine Feuersubstanz, bestehend aus äußerst feinen Teilchen, gebe, *Newton* dachte dasselbe vom Licht, und die modernen Physiker glauben immer noch an materielle Partikel, denen sie die mysteriöse Eigenschaft, elektrisch zu sein, zuschreiben; eine vage und ungestaltete Energieart, die die modernen Geister in demselben Grad befriedigt wie die Erklärung *Molières* für das Schlafvermögen gewisser Substanzen, und es wäre nur ein sekundärer Übelstand, wenn diese Begriffe nicht zu Schlüssen führten, die mit der Beobachtung in direktem, offenkundigem Gegensatz stehen.

Unter diesen Umständen ist es nötig, radikal vorzugehen, reinen Tisch mit allen den veralteten Ideen zu machen und aus dem Reich der Physik alles zu entfernen, was zum Glauben an die wirkliche Existenz der Materie, der Elektrizität oder der Wärme, der Energie etc. verleitet; an Stelle all dessen setzen wir den Begriff einer einzigen Substanz, in der kinetische Potentiale Evolutionen durchmachen und alle Erscheinungen, die wir kennen, erzeugen.

Was wir den Analytikern vorwerfen, ist nicht die Nützlichkeit resp. Nutzlosigkeit ihrer Methode, sondern jene Art Schlaffheit, unter deren Einfluß sie jeden Anlauf zur Schaffung einer neuen Synthese zurückschlagen und sozusagen die Verkümmerung in Unwissenheit empfehlen aus Furcht, momentan einmal einen falschen Weg einzuschlagen.

Die *Newtonsche* Theorie setzt also voraus, daß es eine unendlich kleine Quantität Materie, genannt der materielle Punkt, geben kann. Diese Quantität besitzt in sich eine Kraft, die auf die Ferne wirken kann, so daß sie die Erklärung der Affinität, der Kohäsion etc. liefert. Der Fehler dieser Theorie besteht, wie wir schon oben sagten, in der Annahme, daß man die Naturerscheinungen erklären könne, indem man von der *fiktiven* oder *wirklichen* Ursache, die diese angeblichen Fernwirkungen entwickelt, absieht. Dieser Begriff ist zum Verständnis einer mit der Ordnung der Dinge zusammenhängenden Theorie genau so notwendig wie die Vorstellung der Bewegungsart in der Lichttheorie.

In der dynamischen Theorie, die wir vorschlagen, gibt es weder Kraft noch Materie mehr, sondern nur noch Bewegung in der Universalsubstanz.

Die materiellen Erscheinungen sind die Folge eines Bruches der Substanz, die das Weltall erfüllt.

Dieser Bruch wieder wird veranlaßt von einem Überschuß an kinetischem Potential an gewissen Punkten des von dieser Substanz eingenommenen Raumes, und die angebliche Fernwirkung entsteht durch die Gyrations-Energie, die von den Bruchstellen ausgeht und sich in dem nicht gebrochenen Substanzmilieu fortpflanzt, welch letzteres man Äther nennt. Das ist der Ursprung des Feldes.

Die angebliche Fernwirkung wird jetzt etwas ganz Konkretes, sie stellt die

Spannung einer gyrostatischen Fiber dar; diese Spannung oder diese Kraft ist der Ausdruck der in Tätigkeit gesetzten Gyrationsbewegung.

Diese Spannung mißt die wägbare, in der Substanz entwickelte Energiequantität, oder genauer, *die Größe des wägbaren kinetischen Potentials*. Es gibt keine statischen Kräfte, sie sind immer die Konsequenz einer Energieentwickelung.

Es ist noch nicht in unserer Macht, diese Energiequantität, die der Torsion, die wir Torsion erster Ordnung nennen, entspricht, variieren zu lassen.

Bei diesem System stellt die von jeder Geschwindigkeitsänderung in der Verschiebung im umgebenden Milieu erzeugte Differentialreibung die *Newton*sche Masse dar.

Das wären die einzigen Phänomene, die wir in der physikalischen Welt zu betrachten hätten, wenn diese Energieform nur *eine* wäre. Sie würde also, um es nochmals zusammenzufassen, als Folge die angebliche Fernwirkung, die Masse und die Möglichkeit der Aufspeicherung des kinetischen Potentials haben, wenn man dieses System verschiebt. Das charakteristische an dieser Phase ist die Beständigkeit der Gyrationsenergie, die die wägbare Quantität Materie darstellt.

An die Seite dieser Energie erster Ordnung stellen sich zwei andere, die die elektrischen und elektromagnetischen Phänomene, die, wie bereits oben gesagt, verschiedenen Rollungsordnungen entsprechen, verursachen; zu diesen beiden bilden die Wärmeerscheinungen nur ein Korollar.

Bis jetzt stellt sich der Adoption der *Newton*schen Auffassung keine Schwierigkeit entgegen; die Auffassung der Masse als wesentliche Eigenschaft, anstatt als äußerlicher, wie wir sie auffassen, ist vollständig gleichgültig; die Fernwirkung genügt, wenn man von der Wirkung des Milieus absieht, ebenfalls, und wenn es sich nur um mechanische Phänomene handelte, so *wäre* unser Begriff von den gyrostatischen Fibern, die die Elemente verbinden, *nutzlos*, indem er nur eine mehr oder weniger plausible und unverifizierbare *Erklärung* darstellen würde; der Zweck einer physikalischen Hypothese ist aber nicht, die bekannten Tatsachen zu *erklären*, sondern sie zu *verbinden* und dadurch neue vorauszusehen zu gestatten.

Das soeben Gesagte bildet nur eine Art Korallar, bestimmt, der Auffassung der physikalischen Welt Einheit zu verleihen, da es ja als unannehmbar erscheint, daß die Natur zur Erreichung analoger Resultate eine Unmenge verschiedener Mittel benutze. Man kann also wohl mit ziemlicher Sicherheit eine analoge Ursache für die Entstehung der Newtonschen elektrischen und magnetischen Felder annehmen.

§ 3.

Betrachten wir einmal die Materie, wie sie wirklich aufgefaßt wird, d. h. gebildet aus materiellen Elementen, die ein gewisses Volumen besitzen, von Kugel-, ellipsoider oder polyedrischer Form, die in allen Fällen geschlossene Oberflächen bildet. Diese von Natur elektrischen oder nichtelektrischen Elemente wirken reziproke, anziehende Fernwirkungen aus, und diese Anziehungen sind von anderen Wirkungen begleitet, die sich in gewisser Hinsicht wie abstoßend verhalten; diese letzteren sind das Ergebnis des dynamischen Zustandes des Systemes, wie er in der kinetischen Gastheorie aufgefaßt wird.

Das ist, zusammengefaßt, die Newtonsche Konstitution der Materie, welche voraussetzt, daß diese materiellen Elemente um einander gravitieren, etwa wie es die Sterne im größeren Maßstabe tun.

Sehen wir nun einmal zu, ob eine solche Materie alle beobachteten Tatsachen erklären kann.

Wir können uns zunächst zwei stabile Zustände der Materie bei ein und derselben Temperatur vorstellen. Wenn nun ein materielles Element zufällig einem anderen materiellen Element begegnet, das wir uns unendlich elastisch denken wollen, so prallt es zurück wie etwa der Ball beim Billardspiel; oder nehmen wir an, ein Element passiert in der Nähe eines anderen, so wird es eine offene Kurve, etwa eine Hyperbel oder Parabel, beschreiben.

Wir können uns jedoch auch vorstellen, daß diese Trajektorie keine offene Kurve wäre, sondern beispielsweise eine Ellipse. Unter diesen Umständen würden sich die materiellen Elemente in kleine Systeme gruppieren, vergleichbar den Planetensystemen.

Dann könnte man sich denken, daß diese kleinen Systeme, die jetzt sozusagen übereinander rollen, eine Materie konstituieren, die keine Expansionskraft mehr besitzt. Die normalen Kräfte, welche in den Systemen der Oberfläche wirken, können bis zu einem gewissen Punkt die Interpretation der Kapillarerscheinungen liefern, wie die *Laplace*sche Theorie es will.

Wir definieren die mit Expansionskraft versehene Substanz wie folgt: Wenn man eine Substanz in einen mit reibungs- und gewichtlosen Kolben versehenen Cylinder einführt und den Cylinder ins Vacuum bringt, so hat diese Substanz immer die Tendenz, den Kolben zu heben, so daß man sagen kann, ihr Volumen strebt, unendlich groß zu werden.

Dieser Zustand der Materie, *den wir als Gas oder Dampf bezeichnen wollen,* entspricht dem Fall des Begegnens der Elemente oder der Verwirklichung der offenen Trajektorien.

Im Fall der geschlossenen Trajektorien werden wir dagegen annehmen, daß die so konstituierte und in dem erwähnten Zylinder angeordnete Materie nicht mehr bestrebt ist, den Kolben zu heben, sondern im Gegenteil, wenn die Berührung zwischen dieser Substanz und der Kolbensubstanz hergestellt ist, *ein Zug an dem Kolben erforderlich sein wird, um den Bruch der Substanz herbeizuführen.*

Die Materie ist dann im flüssigen Zustand.

Wir wollen diese Definition des flüssigen und des gasförmigen Zustandes als *Definition I* bezeichnen.

Die schönen Experimente von *Van der Waals* lassen im Wege der Analyse erkennen, daß dies tatsächlich in ähnlicher Weise vor sich gehen kann.

Seine Gleichung sieht für ein und dieselbe Temperatur zwei stabile und einen unstabilen Zustand voraus.

Entsprechen die beiden stabilen Zustände wohl dem flüssigen und gasförmigen, die wir uns soeben vorgestellt haben, oder allgemeiner, können sie denselben entsprechen?

Entsprechen ferner die zwei stabilen Zustände *Van der Waals'* nicht beide gasigen oder expansiven Zuständen?

Das ist eine Frage, die in Wirklichkeit noch nicht gelöst ist, und zu ihrer Lösung ist es nötig zu untersuchen, was die Bedingungen der gegenseitigen Bindungen der Moleküle sind, ähnlich wie man es bei den Bedingungen der Bindung der Kometen gemacht hat.

Während wir nun aber die Lösung dieses Problems erwarten (und es ist seltsam, daß die Eingeweihten dieser Schule sich niemals die Frage gestellt haben), können wir

immerhin schließen, daß die Analyse zu folgendem scharfgezeichneten Resultat führt: Über einer gewissen Temperatur (der kritischen Temperatur) kann einem gegebenen Druck und einer gegebenen Temperatur nur noch ein einziger Zustand, d. h. nur eine einzige Dichte entsprechen. Hier befindet sich der Versuch in offenkundigem Widerspruch zur Wirklichkeit, und diese Nicht-Übereinstimmung sollte schon an sich genügen, die Newtonsche Lehre zu verwerfen.

Alle Schwierigkeiten, denen man in den Naturwissenschaften begegnet, resultieren eben aus der von den Synthetikern bewußt und den Analytikern unbewußt gemachten Hypothese, daß die Materie aus materiellen Elementen gebildet sei, die auf einander Fernwirkungen ausüben und deren kleinstes Element in ihrer Vorstellung denselben oder ungefähr denselben allgemeinen Charakter habe wie die Materie in ihrem Ganzen betrachtet. Das ist eine fast unbewußte Hypothese, die zurückgewiesen werden muß. Man könnte mit Leichtigkeit den Geisteszustand, der der unbewußten Synthese der Abstraktionisten zugrunde liegt, definieren. Wenn wir uns die Zahl zwei denken, müssen wir sie nicht gezwungenermaßen mit zwei bestimmten Objekten in Verbindung bringen; anderseits aber, wenn uns nie in unserm Leben wenigstens einmal zwei absolut konkrete Objekte gezeigt worden wären (in diesem Sinne zeigt man ja dem Kind z. B. 2 Streichhölzchen), wären wir nie zu diesem abstrakten Begriff 2 gekommen. Wenn daher *Poincaré* sagt, daß es wenig darauf ankommt, ob man diese oder jene Synthese in der Lichttheorie adoptiert, solange sie nur zu den genauen Gleichungen *Fresnels* führt, so hat er durchaus Recht. Hat man nun aber, wie man dem Kinde die zwei Streichhölzchen zeigte, damit es in der Folge sich 2 als Abstraktion denken könne, am Anfang von einer ersten, konkreten Synthese ausgehen müssen, die sich der Wahrheit näherte? Nun, wenn man die Materie hat zeigen wollen, so hat man etwas Falsches gezeigt und befindet sich infolgedessen vor der Unmöglichkeit, die Gleichungen aufzustellen, die die materiellen Phänomene deuten, oder man vermag es nur unvollkommen.

Wie es töricht ist zu glauben, daß ein Wesen die abstrakte 2 begreifen könne, ohne vorher die konkrete 2 wahrgenommen zu haben, so ist es absurd anzunehmen, daß diese Gleichungen fix und fertig aus dem Kopf des Mathematikers entspringen werden, ohne erst durch eine Synthese zu gehen, die der Wirklichkeit entspricht oder nicht, jedenfalls aber hinsichtlich der Verbindung der Tatsachen korrekt ist.

Die konkrete Auffassung der Materie bietet, wie die Gelehrten aller Schulen, bewußt oder unbewußt, zugeben, keine Möglichkeit, die Tatsachen zu deuten, sondern man muß *unbedingt eine andere Materie erfinden.* Die gegenwärtig akzeptierte *Newtonsche Erfindung* ist gleichzeitig zu einfach und zu unvollständig; sie führt, wie wir weiter unten sehen werden, zu augenfälligen Paradoxien, wenn man die Vorgänge bei Zustandsänderungen näher untersucht.

Eine der verführerischsten Hypothesen haben wir in der Annahme einer Kontinuität zwischen den verschiedenen Zuständen der Materie. Man hat eine lange Zeit geglaubt, daß diese Kontinuität beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand bestehe, und in der Tat verhalten sich ja viele Substanzen der ersteren Form, wenn starken Drücken unterworfen, absolut wie wenn sie flüssig wären, was namentlich durch die schönen Experimente von *Spring* demonstriert wird.

Was man aber zu allererst nötig hat, ist eine Definition dessen, was man unter festem Zustand und was unter flüssigem Zustand versteht. Allerdings, wenn wir als feste Körper alle Substanzen bezeichnen, die einen hohen innern Reibungskoëffizienten

haben, und als flüssige Substanzen solche, die einen niedrigen innern Reibungskoëffizienten aufweisen, so gibt es, da die Worte *groß* und *klein* rein relative Begriffe ausdrücken, nicht den geringsten Grund zu sagen, daß eine Substanz von einer gewissen Grenze dieser Größe an fest geworden sei; das wäre rein willkürlich.

Man muß also von einem andern Begriff ausgehen, um sich eine genaue Vorstellung von diesen beiden Zuständen zu machen. Zu diesem Zweck akzeptieren wir die Auffassung *Tammanns*, nach der ein Körper als *fest* zu betrachten ist, wenn seine Elemente so angeordnet sind, daß das Ganze ein kristallenes Aussehen hat, während er *flüssig* zu nennen ist, wenn seine Elemente keine regelmäßige Anordnung darbieten, sondern einfach unter einander verwickelt sind. Ein gegossener Quarzfaden z. B. muß trotz all seiner Härte als eine Flüssigkeit betrachtet werden, während der kristallisierte Quarz als fest zu betrachten ist. Wenn man Eis unter hohen Druck bringt, kann es ebenfalls zwei *scheinbar feste* Zustände annehmen, der eine entspricht aber in Wirklichkeit dem flüssigen Zustand und nur der andere dem festen Der Begriff des festen und des flüssigen Zustandes ist jetzt dem Physiker klar, dank der Auffassung und der schönen experimentellen Forschungen *Tammanns*.

Es gibt keine Kontinuität zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand, und wir wollen in folgendem zeigen, daß es ebensowenig eine Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand gibt, was sich auch experimentell leicht demonstrieren läßt.

Auch hier ist es wieder von Wichtigkeit, daß man sich zuerst eine klare Vorstellung mache von dem, was man flüssig und was gasförmig nennt, und wir wollen unten eine Definition vorschlagen, die wir als *Definition II* bezeichnen werden.

Die modernen Physiker gehen, um eine solche Definition aufzustellen, in Wirklichkeit von dem rein hypothetischen Begriff des *Newtonschen Modells* aus, nach dem die Materie aus materiellen Elementen gebildet ist, welche ein bestimmtes Volumen haben und unter einem innern Druck stehen, welcher Druck wieder der reciproken Anziehungskraft der Elemente entspricht. Man hat dann die wohlbekannte Gleichung von *Van der Waals:*

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - v\right) = RT.$$

Diese Gleichung dritten Grades liefert drei Lösungen, entsprechend dem Sättigungsdruck über dem kritischen Punkt; zwei davon beziehen sich auf stabile Zustände der Materie, d. h. auf den flüssigen und den dampfförmigen. Über einer gewissen Temperatur, die man als kritische Temperatur bezeichnet, *kann es nach der Newtonschen Hypothese nur noch einen Zustand der Materie geben,* und das ist der gasförmige. Es könnte also dort keine flüssige, viel weniger feste Materie mehr geben. Wir wollen schon hier beiläufig bemerken, daß *Tammann* die Existenz von festem Chlorphosphonium über dessen kritischen Punkt, der 50° ist, festgestellt hat.

Der Flüssigkeitszustand wird also als der Zustand zu definieren sein, der dem zweiten durch die Gleichung dritten Grades bestimmten stabilen Zustand entspricht, und dieser geht vom *Newtonschen Modell* aus. Wenn dieses Modell der Wirklichkeit entspräche, so wäre alles gut; es ist aber eine Tatsache, daß dem nicht so ist, weshalb wir das *Modell* oder die für die Konstitution der Materie stehende Hypothese so modifizieren müssen, daß es mit der Erfahrung übereinstimmt; geändert muß auch die Definition des Flüssigkeitszustandes werden, die doch nichts Wirklichem entspricht.

Das Modell, das wir vorschlagen, geht aus unserer Synthese der elektrischen Phänomene hervor und läßt sich zusammenfassen in dem Begriff der gyrostatischen Fiber, deren sukzessive Einrollungen den verschiedenen Zuständen der Materie entsprechen.

Nehmen wir als Basis unserer Auffassung die magnetische Fiber, die der Einrollung dritter Ordnung entspricht und denken uns dieselbe dargestellt durch einen ausgezogenen Pfeil; ferner nehmen wir an, daß die elektrische Fiber, die der Einrollung zweiter Ordnung entspricht, durch einen punktierten Pfeil dargestellt sei. Diese Fibern sind elastisch und daher fähig sich zu strecken.

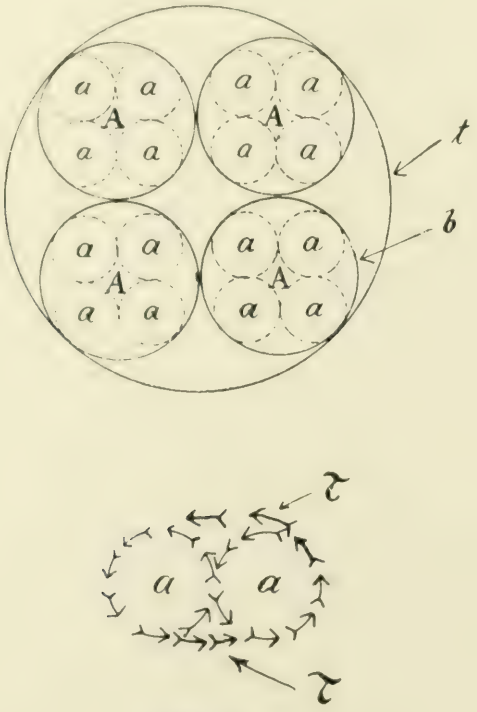


Fig 1.

Wir können alsdann den Schnitt eines Tropfens durch Fig. 1 darstellen. An der Oberfläche dieses Tropfens befindet sich ein Netz von ausgebreiteten magnetischen Fibern, das wir einem wirklichen Filet mit sehr engen Maschen vergleichen können und welches ein System von verwickelten Fibern, die die liquidogenen Moleküle darstellen, zusammenfaßt. Das Netz entwickelt die Oberflächenspannung und umhüllt also die Verbindung der liquidogenen Fibern A.

Wenn diese letzteren nicht aufs geradewohl miteinander verbunden, sondern gerichtet sind, so erhalten wir den Kristallzustand, wie *Tammann* meint. Endlich schließen die helicoïdalen Rollungen b Fibern von derselben Natur a ein, d. h. noch solche dritter Ordnung, die aus der Rollung der Fibern zweiter Ordnung (punktiert) hervorgehen, und sind diese Fibern a nichts anderes als die *gasogenen Moleküle.*

Aber, wird man vielleicht einwenden, das ist alles sehr kompliziert. Darauf erwidere ich jedoch, daß man zunächst ein Ding nur als kompliziert betrachten kann, wenn eine große Anzahl heterogener Begriffe darin eingeführt sind; wir haben hier aber nur *einen* homogenen Begriff vorliegen, nämlich die gyrostatische Fiber, die uns mit ihren mannigfachen Rollungen eine Deutung der von der Natur gebotenen Tatsachen besser ermöglicht. Außerdem darf man nicht vergessen, daß unser Modell der Materie, wenn es auch auf den ersten Blick etwas kompliziert aussieht, sich von dem mysteriösen Begriff der sogenannten Fernwirkung lossagt, einem Begriff, der zur Analyse der siderischen Welt, nicht aber der Welt der Materie im engern Sinne genügt.

Da nun ferner das *Newton*sche Modell trotz der schönen Hoffnungen, die man vor 50 Jahren hegte, zu einer vollständigen Niederlage geführt hat, wie *Poincaré* richtig bemerkt, so muß man wohl ein anderes versuchen, sofern man nicht die Augen schließen und in der Energetik, dieser aus der Entmutigung der Physiker entsprungenen Lehre, die übrigens in sich selbst falsch ist, Zuflucht suchen will.

Die Fundamentalkonsequenz der Annahme unseres Systems ist, daß die Theorien mit der Beobachtung übereinstimmen, aber in Widerspruch mit dem Newtonschen Modell sind.

Was wird der Gleichgewichtszustand in unserm System sein? Die Gesamtheit der Spannungen T der betrachteten Fibern muß den Expansionskräften V, die den sogen. kalorischen Wirkungen zugeschrieben werden, das Gleichgewicht halten; diese letzteren Wirkungen verdanken ihre Entstehung der ionischen Vibration, welche transversale Strahlungen sowie die longitudinalen Abstoßungskräfte erzeugt.

$$\Sigma T. = \Sigma. V.$$

Diese Spannungen setzen sich aus drei Gliedern zusammen, die den innern Drucken, welche man in Betracht zu ziehen gezwungen ist, entsprechen.

1) Die Spannung t, die der Oberflächenspannung entspricht.

2) Die Spannung b, die dem innern Druck entspricht, den man bei der Erweiterung der in Kontakt befindlichen liquidogenen Moleküle, d. h. bei der Verdünnung von Flüssigkeiten, überwältigen muß.

3) Die Spannung, die dem innern Druck entspricht, den man bei der Dissociation des Moleküls überwinden muß.

4) Die Spannung ψ, die der atomistischen Fiber selbst entspricht, deren Bruch die Radioaktivität bestimmt.

Wenn wir bei einer Flüssigkeit, die sich im Kontakt mit ihrem Dampf befindet, die Temperatur erhöhen, so sehen wir unter der Wirkung der ionischen Vibrationen nacheinander verschwinden: 1) das Netz t, 2) das Netz b oder die liquidogenen Moleküle, 3) die Bande, die die Elemente a vereinigen; alsdann wird die chemische Dissociation eintreten.

Wenn der Druck noch weiter abnimmt, so haben wir die Rollung der atomistischen Fiber vor uns und die Phase III macht der Phase II Platz, d. h. dem strahlenden Crookeschen Zustand oder unserem „übergasigen".

Es empfiehlt sich hier die wichtige Bemerkung zu machen, daß eine solche Fiber (Fig. 2), selbst wenn man sie sich allein an der Oberfläche unseres Planeten dächte, dank der von letzterem ausgeübten Schwerkraft keinen Bruch erleiden würde.

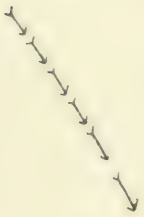


Fig 2.

Das wird jedoch anders, wenn die Schwerkraft schwach ist. Die ionisierten Elemente trennen sich dann von einander, und es tritt der unstabile *Zustand des Chaos* ein, der der Trennung der Ionen entspricht und in dem sich die Materie-Energie in der Form von Strahlungen äußert; er entspricht dem ionischen Ungleichgewicht, das die spontane Lumineszenz hervorruft, oder der Dissipation in dieser Form der Materie-Energie. Wenn man also ein Gas an der Oberfläche unseres Globus einfach freiläßt, so erhält man nur den „übergasigen Zustand", da die Schwerkraft den Bruch der Ionenkette, wie hoch der Verdünnungsgrad auch immer sei, verhindert. Das ist der Grund, warum die Grenzen unserer Atmosphäre nicht lumineszent wie die Kometen und Nebelhüllen sind.

Der Zustand des Chaos und der Lumineszenz manifestiert sich also, wenn in der Materie eine Ionenfreimachung stattfindet; wir finden das z. B. bei phosphoreszenten Substanzen und verdünnten stromdurchflossenen Gasen, indem die abstoßenden Wirkungen des Stromes die konstitutiven Ionen von der übergasigen Kette trennen. Es scheint also, als ob die *Materie-Energie* sich so entwickelt, daß ein im Raume freies Ion *für sich selbst* nicht nur die Gyrationsenergie sondern auch die Vibrationsenergie, welche in den stabileren Zuständen der Materie geringer wird, besitzt. Das freie Element-Ion vibriert also spontan bei der Temperatur des Raumes. Man sieht, daß die Dinge vor sich gehen, als ob die *Materie-Energie* noch nicht stabilisiert wäre.

Der fundamentale Irrtum der gegenwärtigen Theorien besteht in der Annahme, daß die Materie träge sei, daß die Energie von außen hinzukomme und in der Materie einen geeigneten Herd finde. Auf diese Weise kann man begreifen, daß die Elemente Energie emittieren können, sobald sie sich in einem Zustand übermäßiger Verdünnung und in einer Umgebung befinden, deren Temperatur deutlich dem absoluten Nullpunkt entsprechen muß, d. h. in einer solchen energetischen Umgebung, daß die in Phase III oder der normalen atomistischen Phase gebildete Materie keine Strahlung mehr aussende, da ihre energetische Stabilität in diesem Zustand ihr Maximum erreicht hat.

Allerdings stellt man sich jetzt die Materie in Wirklichkeit als aus Elektronen gebildet vor, d. h. aus *an sich* energetischen Elementen (?). Aber diese Energie würde notgedrungen in der Materie im Potentialzustand existieren, denn sonst müßte man zugeben, daß eine einfach elektrisierte Kugel für sich lumineszent wäre. Weiter nimmt man an, daß diese Energie nicht unbedingt einem Bewegungszustand entsprechen müsse (!?).

Wir sehen jetzt eines der interessantesten Phänomene, die uns die Natur bietet, als einfaches Korollar erscheinen, nämlich das Phänomen des globularen Blitzes, bei dem wir die Materie in der Phase II in einem unstabilen Gleichgewichtszustande vor uns haben. Die Materie-Energie befindet sich dort noch in einer nicht stabilisierten Form, die sich durch Lichterscheinungen und Verdrängung kundgibt. Mit einem Wort, die Energie der Materie erscheint uns in einer fühlbaren Form.

Betrachten wir einmal einfach einen *Tropfen* und denken uns denselben nicht aus Gyrostaten dritter Ordnung, sondern aus solchen zweiter Ordnung (Fig. 3), d. h. aus ionisierten Fibern, gebildet, deren kontraktile Kraft bestrebt sein wird, der Substanz die kleinste Oberfläche d. i. eine Kugelform zu erteilen; aber die ionische Triebkraft wird Rotationen bestimmen können, die event. fähig sind, sich in Fortbewegung zu transformieren.

Ein solcher Gegenstand, wie in der Figur veranschaulicht, besitzt kein elektrisches Potential, seine Elemente neutralisieren sich zu zweien. Wir sehen ein Kondensations-

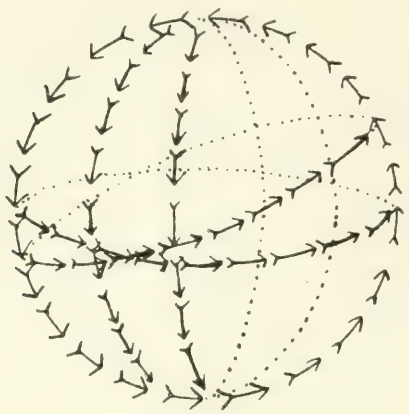


Fig. 3.

phänomen vor uns. Aber *diese Materie* in der Phase II ist im wesentlichen unstabil; und ein Stoß wird daher genügen, um die Ionen aus ihrer Lagerung zu bringen, was die augenblickliche Erscheinung des elektrischen Phänomens (in Blitzform) zur Folge haben wird. Nichts ist einfacher als dieses Korollar, aber es ist seltsam, daß selbst positive Geister, wie z. B. *Mascart*, die Anerkennung der Wirklichkeit dieser Tatsache verweigern; und doch bestritt man die Wirklichkeit der Aerolithen nur aus dem Grunde, daß dieses Phänomen sich nicht in der von diesem Forscher angenommenen Theorie klassifizierte; es ist dies genau, wie wenn wir die Durchsicht eines Experimentes verweigerten, weil es vielleicht entgegen unserer Theorie ist. Diese Hartnäckigkeiten, die ich auf einen *Mangel an intellektueller Geschmeidigkeit* zurückführen möchte, sind aber in der wissenschaftlichen Welt häufig. Es gibt viele Eichen, die brechen, und wenig Rohre, die sich biegen.

Dieses Phänomen des globularen Blitzes ist im kleinen von mehreren Naturforschern praktisch durchgeführt worden, namentlich von *Planté*, der eine starke Akkumulatorenbatterie dazu benutzt hat. Er hat von der Kathode eine Reihe kleiner lumineszenter Kugeln entweichen sehen, und zwar waren darunter die negativ gerichteten Ionen zahlreicher als die positiv gerichteten. Diese Ionen bilden dann stabile Ionenketten, indem sie sich zwei und zwei in einander fügen, wie wir soeben gesehen haben. *Sie können eine Kondensation zustande bringen, weil sie zweipolig sind.* Hier kommen wir abermals in ein Paradoxum, wenn wir anstatt mit zweipoligen Ionen mit einpoligen Elektronen rechnen, denn wenn man sich ein Atom als aus einem positiven Elektron gebildet, um welches negative Elektronen gravitieren, leicht vorstellen kann, so ist es unmöglich, sich ein solches stabiles System zu denken, das ausschließlich aus negativen Elektronen gebildet wäre. Die Abstoßungskraft der letzteren würde das Atom sofort vernichten, und ferner müßte dieses System notgedrungen negativ polarisiert sein, in welchem Falle, wie gesagt, der globulare Blitz ein neutrales System konstituierte.

Wir sehen aus diesen Vorgängen, wie die Materie-Energie sich selbst ihre eigene Bewegung erteilt, und es ist höchstwahrscheinlich beim Ursprung unseres Planetensystems, als es sich noch nicht in der Phase II befand, genau so zugegangen. Es läßt sich dann leicht einsehen, daß die Bewegungsrichtung der Planeten und der Satteliten

nicht allein eine Funktion der Rotationsrichtung des gesamten Systems ist, sondern besonders auch von der ionischen Richtung der Ringe bestimmt wird, die der Ursprung der gegenwärtig gebildeten Gestirne waren. Die rückgängigen Bewegungen verlieren also ihr paradoxes Aussehen.

Die Unmöglichkeit, die elektrische Theorie zu adoptieren, ergibt sich übrigens noch aus einer Reihe anderer Tatsachen, die wir angedeutet haben und die nicht etwa einfache Schwierigkeiten, sondern vielmehr offenkundige Widersprüche zwischen dieser Theorie und der Beobachtung bilden. Möge es hier genügen, nochmals zu bemerken, daß die sogenannten elektronischen Massen, welche man in den elektrischen Leitern vermutet, diejenigen sind, denen man die Fernwirkung zuschreibt. Demnach wäre die elektrische Energie im Leiter, während man sie doch, entgegen dieser Anschauung, im dielektrischen Körper auftreten und mit der Natur desselben in ihrer Menge variieren sieht! Es ist also in der Hauptsache nicht die Masse der Elektronen des Leiters im Spiel, sondern die Masse der umgebenden Substanz, die einen einfachen Antrieb von den Elementen dieses Leiters erhält, etwa wie ein leichter Quirl imstande ist, in einer sehr dichten Flüssigkeit eine große Quantität Energie zu entwickeln.

Im Innern der Leiter existieren diese in Bewegung befindlichen Quirle, und ihre Geschwindigkeit ist eine Funktion des Potentials; sie können jedoch in dieser innern Umgebung nicht die elektrische Energie entwickeln, weil die Bewegungen, die dies am Anfang einer Veränderung des Bewegungszustandes hätten tun müssen, im Wege stehen.

Da wir jetzt in großen Zügen die verschiedenen Seiten der Materie durchgegangen, kommen wir nun zur Untersuchung des Flüssigkeitszustandes.

Wir haben bemerkt, daß der Flüssigkeitszustand durch das Vorhandensein eines Oberflächennetzes gekennzeichnet ist, dessen Verschwinden den Uebergang in den gasförmigen Zustand zur Folge hat. Sobald die Moleküle nicht mehr der kontraktilen Wirkung dieses Netzes unterworfen sind, haben sie die Tendenz, sich in die Umgebung zu zerstreuen und dort einen Druck hervorzurufen.

Wir setzten in unserer Definition I voraus, daß das System unter dem erwähnten gewichtlosen Idealkolben einem Druck von Null ausgesetzt würde. Bei einer Temperatur, die wir konventionell als kritische Temperatur bezeichnen können, verschwindet das Netz unter diesen Bedingungen, und anstelle des flüssigen Zustandes tritt der gasförmige.

Betrachten wir nun die Definition des flüssigen Zustandes, die wir als *Definition II* bezeichneten. Sie ist zunächst allgemeiner, indem sie den Kolben nicht mehr unter dem Drucke Null, sondern unter einem beliebigen Druck voraussetzt; fragen wir uns, ob ein auf den Kolben ausgeübter Druck nicht das Resultat haben wird, das Oberflächennetz, das unter der Wirkung des Nulldruckes verschwand, zu *erhalten* und zwar es umso erfolgreicher zu erhalten, je höher der Druck wird.

Wenn das bei einer Flüssigkeit unter Druck der Fall ist, so wird sich nichts Absonderliches an der Temperatur, die wir kritische Temperatur genannt haben, zeigen, noch auch an der von den Newtonianern tatsächlich mit diesem Namen belegten.

Es wird sich z. B. diese Flüssigkeit regelmäßig ausdehnen, ohne am kritischen Punkt irgend etwas Besonderes zu zeigen. *Das ist die von uns beobachtete Tatsache.**)

Wir können also sagen, daß die Materie über dem kritischen Punkt im flüssigen und sogar im festen Zustand existieren kann. Unser Netz t wird zerreißen, oder ge-

*) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3. Serie, Bd. XXVII, S. 348—354 und 580—586 (1894).

nauer, verschwinden 1) bei einer gewissen *kritischen Temperatur* α, wenn der äußere Druck Null ist; 2) bei einer gewissen *kritischen Temperatur* β, wenn die flüssige Oberfläche der Spannung ihres Dampfes ausgesetzt ist; 3) bei einer gewissen *kritischen Temperatur* $\gamma = \beta$, wenn der Dampf durch Spuren von Luft oder irgend ein an dem Kolben haftendes Gas ersetzt ist. Damit sich also die Flüssigkeitsphase bei irgendwelcher Temperatur und geeignetem Druck erhalten könne, ist es wichtig, daß die Flüssigkeit absolut isoliert wird, daß sie keine Spur von Luft oder ihrem Dampf enthält.

Wenn dies nicht beobachtet wird, so wird das Netz bei der kritischen Temperatur β oder γ verschwinden, und wir werden eine andere materielle Phase sehen, die durch eine enorme Ausdehnbarkeit bei der kritischen Temperatur gekennzeichnet ist.

Schlußfolgerung. — Es können über dem kritischen Punkt zwei oder sogar drei materielle Phasen existieren, die dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustand entsprechen. Das ist nach der *Newton*schen Anschauung der Materie unmöglich.

Die Gleichung, die den Gleichgewichtszustand der Flüssigkeiten bezeichnet, wird also, wenn wir die Definition II akzeptieren, folgende sein:

P stelle den äußern Druck dar, p den von der Oberflächenschicht t bewirkten Normaldruck, π die Spannungen der Fibern, welche die liquidogenen Moleküle A vereinigen, und τ die Spannungen, die die gasogenen Moleküle a vereinigen.

Nehmen wir nun zunächst an, um die Frage zu vereinfachen, daß die liquidogenen Moleküle A stabil seien, d. h. imstande, frei zu bestehen; die Abstoßungskräfte, die die Elemente A zu entfernen streben, nennen wir K; diese K wieder werden hervorgerufen durch Vibrationen der Ionen τ, die die Elemente a und die Elemente A selbst vereinigen*) (Fig. 1); das Gleichgewicht wird diesen Kräften durch die Summe der Drucke, die wir zuerst betrachtet haben, gehalten. Gleichgewicht wird also herrschen, wenn man hat:

$$P + p + \pi = K,$$

oder einfacher, wenn wir die Summe der Spannungen, $p + \pi$, mit Θ bezeichnen:

$$P + \Theta = K.$$

Dieser Zustand oder diese Phase, die durch die Modellfigur 1 gekennzeichnet wird, kann sich bei einer beliebig hohen Temperatur erhalten, vorausgesetzt, daß der Druck P mit Hilfe einer festen oder flüssigen Fläche entsprechend vermehrt wird. Wir bezeichnen diesen Zustand als flüssigen Zustand, Definition II. Er erhält sich, solange die Bande, die die Spannung Θ bestimmen, sicher sind, und man kann dieses Resultat also durch den äußern, *von einer Flüssigkeit* oder *einem festen Körper* ausgeübten Druck erhalten, vorausgesetzt, daß die Oberflächen keine Spur von gasförmigen Substanzen einschließen.

Die Ausdehnung dieses Systems durch die Wärme ist eine kontinuierliche und zeigt bei keiner Temperatur irgendwelche Unregelmäßigkeit. *Es tritt kein kritisches Phänomen ein*, wenn man den Druck genügend steigert.

Es wird also, wenn man $P = o$, entsprechend der Gleichung:

$$\Theta = K$$

annimmt, eine vollkommen bestimmte Grenztemperatur existieren, bei der die Kräfte K das Reißen der Fibern, die die Spannung π ausüben, bewirken. Von dieser Temperatur

*) Sie sind in der Figur nicht dargestellt.

ab werden sich die Elemente A von einander trennen und eine Expansivwirkung auf den von uns betrachteten gewichtlosen Kolben entwickeln.

Wir können hier also *zwei Fälle* betrachten. Wenn aber die Bande τ und b, welche die gasogenen Moleküle a verbinden, zerreißen, so tritt plötzlich die gasige Phase ein, die also aus den gasogenen Molekülen gebildet werden wird. Diese Phase ist im Gleichgewicht, wenn

$$P = K - \psi,$$

wobei ψ die Spannungen der isolierten Fibern a, normal im Feld der Figur, oder den innern Druck, welche diesem neuen Zustand entsprechen, darstellt.

Der zweite Fall ist derjenige, wo wir diese Explosion durch Verhinderung des Reißens der Fibern vermeiden, indem wir die Flüssigkeit mit Hilfe einer festen oder flüssigen, absolut gasspurenfreien Fläche einem höheren Druck als Null unterwerfen.

Wir bringen auf diese Weise *zwei Phasen* zustande, die eine nennen wir flüssig (Definition II), die andere gasförmig; beide können sich bei einer beliebig hohen Temperatur erhalten und besitzen von der kritischen Temperatur an Expansivkraft.

Wir haben so z. B. gezeigt, daß das Amylen, das um 18° kocht, sich, ohne irgendwelche Expansivkraft zu zeigen, bis zur Temperatur von etwa 180° erhält, bei der es auf einer Masse Glyzerin Tropfengestalt annahm.

Wir haben bisher den einfachsten und schlechtest gekannten Fall untersucht, da er mit dem *Newton*schen Modell, welches über einer gewissen kritischen Temperatur keine flüssige Phase mehr kennt, im Widerspruch ist.

Wir wollen jetzt einen komplizierteren Fall betrachten, den einzigen, den die Physiker zum Gegenstand ihrer Untersuchungen genommen haben, nämlich eine *nicht reine* Flüssigkeit, d. h. eine solche, die mit einem Gas oder ihrem eigenen Dampf in Berührung steht.

Unser Modell in Fig. 1 läßt uns mit Leichtigkeit den Gas- oder Dampfzustand begreifen; denken wir uns nun ein Element A, d. h. ein liquidogenes Molekül, frei im Raume mit einer Umhüllung b, die infolge der Wärmewirkungen bricht und so den gasogenen Molekülen a die Möglichkeit gibt, sich von einander zu trennen: diese freien oder in kleiner Anzahl associierten Elemente sind die Elemente, die die Gase oder Dämpfe bilden.

Betrachten wir einmal das System in Fig. 1 im Kontakt mit seinem Dampf, z. B. eine in eine Röhre eingeschlossene Flüssigkeit mit ihrem Dampf über sich.

Die Gleichung für die Gleichgewichtsbedingung der Flüssigkeit ist immer

$$P + \Theta = K,$$

wobei P jetzt die Dampfspannung darstellt.

Der von dem Dampf auf die Flüssigkeit ausgeübte Druck P wird jedoch ganz andere Effekte haben als die Drucke eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit, nämlich infolge der größeren Diskontinuität des erstgenannten dieser Körper.

Der Dampf verhält sich dem Flüssigkeitssystem gegenüber, wie wenn er überhaupt keinen Druck ausübte, sondern als ob er ein großmaschiges Netz wäre, mit dem man Sand zusammendrücken wollte.

Daraus geht hervor, daß das Netz t unter der Wirkung des Dampfdruckes etwa bei derselben Temperatur zerreißt, bei der dieses Phänomen in Kontakt mit einem festen oder flüssigen Körper, der einen Druck von Null ausübte, erfolgte. Bei dieser

Temperatur verschwindet das Oberflächennetz t und man bezeichnet sie als kritische Temperatur.

Was wird nun im Augenblick des Verschwindens des Netzes t geschehen? Wir können zwei Hypothesen aufstellen. Erstens können die Netze b gleichzeitig zerreißen und dann die gasogenen Moleküle a, da sie frei sind, unverzüglich mit dem darüberliegenden Dampf eine homogene Masse bilden; kürzer ausgedrückt, bei der kritischen Temperatur wird die Dichte der Flüssigkeit sofort der Dichte des Dampfes gleich. Erklären ließe sich dies durch eine bedeutende Ausdehnung der Flüssigkeit um diese Temperatur. Das ist die heute von den Physikern noch allgemein gehegte Auffassung.

Zweitens können wir aber auch die folgende Hypothese aufstellen: wir können annehmen, daß die Befreiung der Moleküle a nur eine unvollkommene ist und daß eine gewisse Anzahl liquidogener Moleküle A ihren Charakter bewahren, mit einem Wort, daß jeder Temperatur über der kritischen ein Gleichgewichtszustand physikalischer Dissoziation entspricht.

Wenn dies der Fall ist, so werden die im unteren Teil des Gefäßes befindlichen Moleküle A nicht augenblicklich in den darüberliegenden Dampf diffundieren, und der Raum, den die Flüssigkeit einnahm, wird eine größere Dichte haben als der, den der Dampf einnahm, solange man nicht eine Mischung bewirkt hat, sei es künstlich durch Umkehren der Röhre oder im Wege der Diffusion.

Nur die letzte Frage ist von den Physikern bisher betrachtet worden. Wir glauben, wir sind die ersten, die behaupten, daß die Dichten bei der kritischen Temperatur sich nicht egalisieren, sondern daß die Dichte der Flüssigkeit bei dieser Temperatur zweimal größer ist als die Dichte des Dampfes.

Wenn unsere Gegner jedoch diejenigen, die nicht wie sie denken, überführen wollten, so könnten sie das auf eine sehr leichte Art tun, *und wir fordern sie dazu heraus.* Sie mögen ein Röhrchen mit in der ganzen Länge gleichem scheinbaren Durchmesser, enthaltend eine Flüssigkeit, die auf der kritischen Temperatur erhalten wird, unter den Physikern zirkulieren lassen: es wird dann für alle klar werden, ob die Gleichheit der Dichte eine wirkliche ist.

Zur bessern Übersicht können wir die folgenden Diagramme (Fig. 4) über die Veränderungen des spezifischen Volumens mit der Temperatur zeichnen. Die

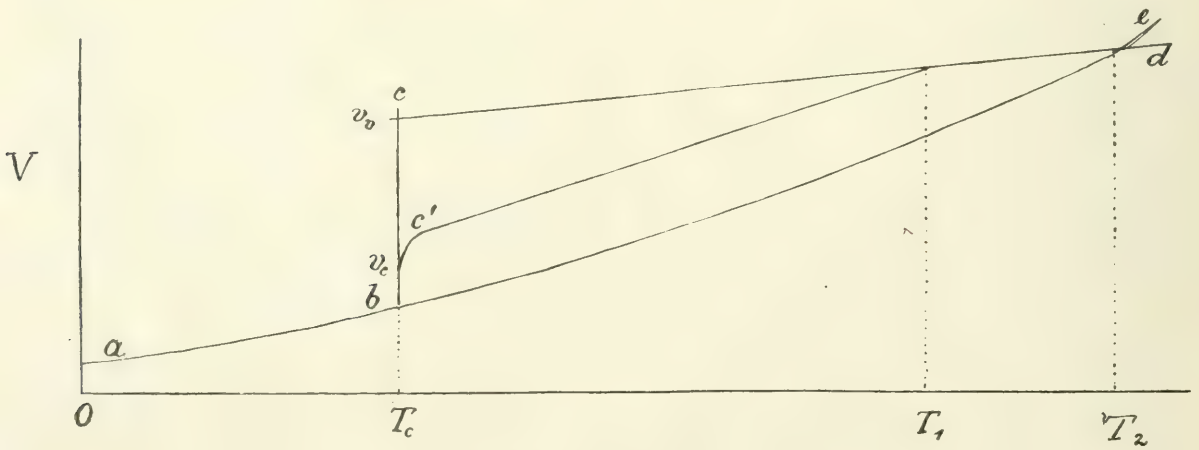


Fig. 4.

Abszisse steht für die Temperatur und die Ordinate für die spezifischen Volumen, und wird die Kurve, die die Veränderungen des spezifischen Volumens darstellt, nach den Physikern, die sich zur *Andrews*schen Theorie bekennen, durch a b c d bestimmt. Bei der kritischen Temperatur wird das Volumen der Flüssigkeit gleich dem Volumen des Gases in c, dann dehnt sich das Gas regelmäßig aus. Wir, sowie *Galitzine, Traube, Techner* und andere, glauben nicht, daß diese Kurve je der Wirklichkeit entspräche, sondern halten a b c' d für die richtige Kurve, und das kritische Volumen v_v des Dampfes dürfte nach unsern Messungen gleich dem doppelten kritischen Volumen v_c der Flüssigkeit sein. Wir haben uns jedoch vorbehalten, zu untersuchen, was geschieht, wenn man mit einer *absolut* reinen Flüssigkeit operiert; das ist jedoch nur ein rein theoretisches Desideratum, das übrigens unsere fundamentale Schlußfolgerung nicht beeinflussen dürfte.

Wir haben tatsächlich beobachtet, daß die Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur und unter dem kritischen Druck nicht die anormale Ausdehnung bc' erleidet, wenn sie sich nicht in Gegenwart eines Gases oder eines Dampfes befindet. Es lassen sich daher über der kritischen Temperatur sicher *zwei Phasen* herstellen: die *flüssige be* und die *gasförmige c'd* oder *cd*, wie man will. Die flüssige Phase entspricht der Erhaltung des Systems (Fig. 1) unter von einem festen oder flüssigen Körper ausgeübten Druck, wie oben ausgeführt. Die Ursache der Phase *cd könnte* der Umstand sein, daß bei der kritischen Temperatur ein Zerreißen nicht nur des Netzes t, sondern auch der Netze b stattfindet, so daß die gasogenen Moleküle a völlig frei oder, anders ausgedrückt, die liquidogenen Moleküle A vollständig dissoziiert werden. Man sieht, daß, *selbst wenn* dieses Resultat erreicht werden könnte, es unsere Theorie nicht beeinträchtigen würde. In Wirklichkeit aber haben wir, wie auch die oben zitierten Forscher, immer das Gegenteil beobachtet. Hieraus ergibt sich also, daß die liquidogenen Moleküle A bei der kritischen Temperatur einfach frei gemacht werden und in die Lage kommen, sich mit dem Dampf in jedem Verhältnis zu mischen; bevor diese Mischung aber vollzogen ist, bleibt die Dichte der Flüssigkeit im untern Teil des Röhrchens größer.

Wir haben jetzt einen Gleichgewichtszustand vor uns, der den chemischen Gleichgewichten sehr vergleichbar ist. Jeder Temperatur entspricht ein Dissociationszustand, der von den liquidogenen Molekülen bestimmt wird, und diese Dissociation würde bei einer Temperatur T_1, die bedeutend höher ist als die kritische, vollkommen bewirkt werden; dieser Temperatur geben wir den Namen *„Temperatur der totalen physikalischen Dissociation"*. Welche Meinung man sich nun in dieser Beziehung auch bilden mag, es gibt deshalb doch drei Phasen (die feste in gewissen Fällen) über der kritischen Temperatur.

Wir können nun das Netz der Isothermen, wie Fig. 5 zeigt, vervollständigen. $+p$ und $-p$ stellen in dieser Figur die äußeren *möglichen* Drucke dar, und man sieht, daß der Bruch des Systems, welches der flüssigen Phase (Definition II) entspricht, in β bei einem gewissen Zug $-p$ unterhalb der kritischen Temperatur, bei einem Zug Null bei der kritischen Temperatur und bei einer Kompression $+p$, die sich auf den Punkt β_1 überhalb dieser Temperatur bezieht, eintritt.

Was ist nun ein Gas? Wenn wir die Definition I adoptieren, nach welcher ein Gas eine Substanz ist, die sich unter dem äußern Drucke Null auszudehnen vermag, so finden wir, daß es unterhalb der kritischen Temperatur eine *instabile* flüssige Phase gibt, deren Volumen von flüssigen oder festen Wänden, die keine Spur Gas oder Dampf enthalten, begrenzt sein dürfte. Bei der kritischen Temperatur T_c *explodiert* die Flüssig-

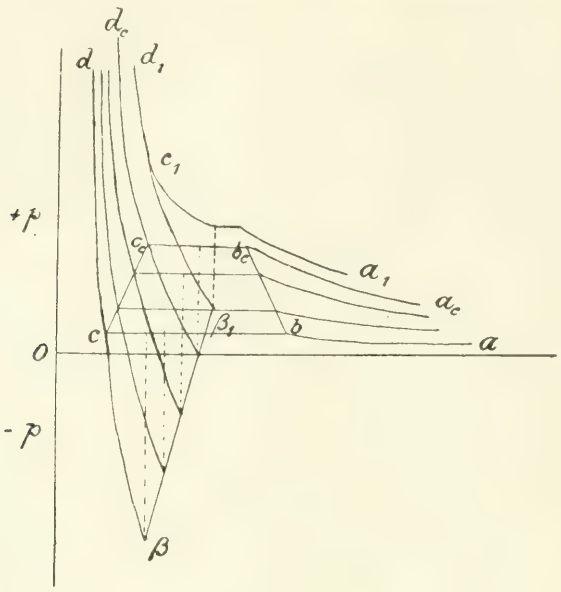


Fig. 5.

keit, und es tritt plötzlich unter Erhöhung des Druckes von Null auf den vom Gefäßvolumen und dem Mariotteschen Gesetz bestimmten die Gasphase ein.

In dieser Definition I erscheint das sogenannte Gas bei der kritischen Temperatur.

Wenn wir nun annehmen, daß man in dem Gefäß einen bestimmten Druck ausübe, so würde die Explosion erst bei einer höheren Temperatur T eintreten und wir sehen daher, daß es bei allen zwischen T_c und T liegenden Temperaturen zwei expansive Phasen gibt, d. h. nach Definition I zwei *Gas*phasen, nämlich eine stabile und eine instabile, wobei der explosive Übergang von der instabilen in die stabile Form das Resultat der Einführung einer Spur gasförmiger Substanz sein kann. Nach der Definition II müssen wir jedoch sagen, daß es oberhalb der kritischen Temperatur eine instabile *Flüssigkeits*phase und eine stabile Gasphase geben kann.

Der Übergang von der instabilen zur stabilen Form ist also das Ergebnis des Reißens der ionisierten Fibern, die die Elemente a vereinigen, und wir sehen, daß das fragliche Explosionsphänomen in Wirklichkeit denselben Ursprung hat wie das bei der Explosion des globularen Blitzes beobachtete. Dies wiederum ist dasselbe Phänomen wie das des Siedens, indem hierbei die Flüssigkeitsphase infolge der Anwesenheit von Luftspuren über der Wand des Gefäßes instabil wird. Unter diesen Umständen hat nun *Palmière* die Entwicklung *negativer Elektrizität* beobachtet, als er den Siedepunkt des Wassers in einem Platingefäß bestimmte und dabei auf das letztere konvergente Strahlen leitete.

Im Augenblick der Explosion besitzen also die infolge der Reaction der negativ gerichten ionisierten Elemente nach allen Richtungen geschleuderten Elemente a (siehe den Versuch mit Goldblättchen zwischen den Platten eines Kondensators) ein bestimmtes kinetisches Potential entsprechend einer Bewegungsgeschwindigkeit, wie die kinetische Gastheorie will, und bestimmen den Druck des als perfekt angenommenen Gases. Anderseits entwickeln aber die Fibern a, die sich an die umgebende Wand anschließen,

noch eine gewisse Spannung, die die erste expansive Wirkung teilweise ausgleicht; diese Spannung stellt den inneren Druck dar.

Wenn wir endlich die Phase einer Flüssigkeit in Gegenwart eines Gases oder ihres Dampfes betrachten, so finden wir, daß sich die Flüssigkeit etwa verhält, wie wenn sie unter einem Druck von Null stände, wie wir bereits bemerkt haben, nur ist die Zahl der *Explosionen an der Oberfläche* unvergleichlich geringer, und wir wohnen einer langsamen Verdampfung bei.

Vielleicht könnte man unser Modell in diesen Einzelheiten modifizieren (Fig. 1). Doch das ist eine schwere Arbeit, und glauben wir, daß es genügt, daß uns das Modell auf eine rationelle Verbindung der Tatsachen geführt hat.

Wenn sich die *Explosion* der Materie unter den eben angegebenen Bedingungen vollzieht, kann sie dann nicht infolge eines andern Umstandes, namentlich infolge zu hoheh Druckes eintreten, der die Harmonie der Bewegungen der Materie, wie wir schon früher sagten*), vernichtet, so daß die Explosion eines Planeten unter Erzeugung von Meteoriten möglich wird und die unter diesen hohen Drucken entstandenen Körper wie das Radium**) immer instabil bleiben? Die flüssige und die feste Phase sind ja, wie wir sehen, explosive, vom Druck erzeugte Formen.

Schließen wir dieses Kapitel mit einigen Betrachtungen über die Unreinheit, die dem innigen Kontakt einer Substanz mit einer andern entspricht, selbst bei sehr kleiner Proportion.

Was würde man erreichen, wenn man die Verunreinigungen eines Körpers, die event. in einem andern oder auch demselben Zustand wie letzterer sein mögen, entfernen könnte?

Die Gassubstanz würde ihren Zustand immer behalten, Kondensation wäre unmöglich, bei irgendwelcher Temperatur unter irgendwelchem Druck; die Flüssigkeiten werden sich nie in eigentliche feste Körper umwandeln, sofern sie nicht einem bedeutenden Druck unterworfen werden; bei genügend hoher Temperatur und Vermeidung des Siedens jedoch würde eine Explosion sie plötzlich in gasförmige Substanz umwandeln. Die festen Körper endlich würden alle Umwandlungen, die man ihnen gewöhnlich zuschreibt, erleiden u. zw. je nach der Höhe der Temperatur; das Phänomen des Schmelzens wäre jedoch nicht mehr umkehrbar.

Wenn wir die reinen Gase und Dämpfe als nicht kondensierbar ansehen, ist es evident, daß einem einzigen Drucke und einer einzigen Temperatur über der kritischen Temperatur nur ein einziges Volumen entsprechen kann, da ja die innere Kondensation, d. h. die Bildung der liquidogenen Moleküle, die sich *unterhalb* des kritischen Punktes präzipitieren und überhalb desselben in Suspension bleiben, unmöglich ist.

Adoptieren wir den Ausdruck *Van der Waals'*, so ist jede Variation des Volumens *unterhalb* des kritischen Punktes von einer Druckvariation begleitet, und es kann kein gesättigter Dampf entstehen.

Die *Andrews*sche Theorie kann also als ein ideales Desideratum angesehen werden, dem man zuneigen kann, das sich aber nicht vollständig verwirklichen läßt und nur auf den Gaszustand Bezug hat.

---

*) *P. de Heen*, La matière, sa naissance, sa vie, sa fin; S. 99 (1905) Hayez, Brüssel.

**) Id., Seite 18.

Das sind die Wirkungen der extremen Reinheit, die vor allem die Physiker voreingenommen haben, die die kritischen Phänomene studiert haben. Die erhaltenen Resultate können schon in einem Zustand fortgeschrittener Reinheit sehr verschieden werden, wie die Anhänger der *Andrews*schen Theorie für die Gase und Dämpfe gezeigt zu haben behaupten, und wie wir es bei den Flüssigkeiten nachwiesen.

Diese Verunreinigungen sind es auch, die das Atom instabil machen, indem sie Phänomene wie die Phosphoreszenz, gewisse chemische Reaktionen wie die Salzsäureerzeugungen bei Anwesenheit von Wasserdampfspuren, intensive physiologische Erscheinungen, wie sie der besondere Zustand auf Pflanzen entwickelt, etc. hervorrufen. Man kann fast sagen, daß es zwei Welten gibt: die der *absolut* reinen Materie und die der *unmerklich* unreinen.

Was ist nun in Wirklichkeit eine Verunreinigung? Es ist eine sehr kleine Quantität Materie in einem Zustand sehr feiner Teilung, also in unstabilem Zustand. Diese Elemente besitzen ein elektrisches Potential, *gestäubte* Ionen, und können infolgedessen die Dämpfe kondensieren. Jedermann kennt die kondensierende Eigenschaft der elektrischen Strahlenbüschel und die der Staubteilchen, Eigenschaften, die ein und dieselbe Ursache haben.

Wir können schließen, daß das *Newton*sche Modell im Widerspruch mit der Beobachtung steht, 1) weil die ihm entsprechende Theorie von *Van der Waals* nicht die Existenz eines gesättigten Dampfes voraussieht, 2) weil sie oberhalb der kritischen Temperatur nur *einen einzigen* Zustand der Materie kennt. (Die Existenz des festen Zustandes wird ja nicht mehr bestritten).

§ 4.

Von der Bedeutung der Temperatur und der Wärmemenge.

Die Erscheinungen der Temperatur und der Wärmeenergie entspringen keiner ungeordneten Bewegung der Elemente, wie man sie z. B. in den Gasen annimmt, sondern Gyrations- sowie rhythmischen oder Vibrationsbewegungen, ohne die es unmöglich wäre, die Bedeutung der vollkommen bestimmten Strahlen, die sowohl dem Lichtspektrum wie auch dem Wärmespektrum der Körper charakteristisch sind, zu verstehen.

Die Energie eines auf gleicher Temperatur erhaltenen Körpers setzt sich also aus zwei Faktoren zusammen: der Gyrations- und der ionischen Vibrationsenergie, ohne welch letztere jede Energieübertragung, sei es durch Leitfähigkeit, sei es durch Strahlung, unmöglich wäre, die Emissions- und Leitvermögen also auf Null ständen.

In Anbetracht dessen sind also zwei Körper im Temperaturgleichgewicht, wenn sie entsprechende Quantitäten Gyrationsenergie besitzen. Wir sagen *„entsprechende"* und nicht *gleiche* Quantitäten, weil zwei Gyrostaten von verschiedenen Dimensionen, die gemeinsam wirken, im dynamischen Gleichgewicht sein können, ohne daß sie durchaus gleiche Energiequantitäten besäßen.

Hier kommen wir nun auch gleich auf den Begriff des sogenannten absoluten Nullpunktes zu sprechen, der durch den Umstand gekennzeichnet ist, daß zwei nahe an einander liegende Gyrostaten, die nicht im gyrostatischen Gleichgewicht sind, dieses Gleichgewicht mangels Energieübertragungs-Möglichkeiten (indem die Vibration fehlt) nie er-

reichen werden. Die Emissions- und Leitvermögen wären also Null.*) Wenn wir die Temperatur erhöhen, übertragen wir, dank der Vibration und der Induktion, Energie.

Was wird also geschehen, wenn wir die Temperatur eines Körpers so erhöhen? Wir erteilen ihm Gyrationsenergie *vermittelst* der Vibrationsenergie eines andern Körpers, der nicht in einem *entsprechenden* dynamischen Gleichgewichtszustand ist, und da ja das *Entsprechen* keine gleichen Energiemengen zuläßt, sind die spezifischen Wärmen verschieden.

Was werden nun die Vorgänge auf der ionisierten Fiber sein?

In dem Maß, wie die Temperatur steigt, wird der Körper gleichzeitig an Gyrations- und Vibrationsenergie zunehmen. Die Zunahme an Gyrationsenergie hat dann zur Folge, daß das Volumen der Fiber kleiner wird, wie der Durchmesser eines Zyklons in dem Maße kleiner wird, als er eine größere Menge Energie assimiliert; anderseits streben die gleichzeitigen Ionenvibrationen, die Fiber zu verlängern, und entwickeln eine Spannung.

Wir glauben also, daß zwei entgegengesetzte Phänomene sich ereignen werden: einerseits eine Volumenvergrößerung infolge Zunahme der Vibrationsenergie, und anderseits eine Volumenverkleinerung infolge Zunahme der Gyrationsenergie. Nehmen wir nun an, daß die Wirkungen sich wie bei in Kontakt befindlichen Fibern vollziehen — und bei den Flüssigkeiten und festen Körpern muß man das voraussetzen —, so können wir schließen, daß eine Temperaturzunahme entweder eine Zusammenziehung oder eine Ausdehnung herbeiführen wird. Bei Kristallen, wo die Ionen gerichtet sind, können wir sogar in manchen Fällen eine Zunahme der Länge in gewissen Richtungen und eine Abnahme derselben in anderen konstatieren. In all diesen Fällen sehen wir, daß jede Temperaturerhöhung einer Erhöhung der Energie der Materie entspricht. Geben wir nun zu, daß die gyrostatischen Systeme komplizierter werden, wenn man vom gasförmigen nach dem flüssigen und schließlich dem festen Zustand übergeht, mit andern Worten, daß die Anzahl der ionisierten Fibern, d. h. der Polymerisationsgrad wächst. Diese Fibern, die zur Phase III gehören, werden normal durch ionisierte Fibern der Phase II vereinigt, und diese letzteren stellen die sogenannten molekularen Verbindungen her.

Was wird nun eintreten, wenn man die Temperatur erhöht? Da die gleichzeitigen Vibrationen immer stärker werdende Spannungen erzeugen, wird ein Augenblick kommen, in dem wir das Reißen gewisser intermolekularer Bande erreichen, und in diesem Augenblick werden sich die Zustandsänderungen, d. i. entweder Schmelzung, Verdampfung oder Dissoziation, vollziehen.

Es wird dann eine große Menge Vibrationsenergie von der Materie absorbiert werden, ohne daß deshalb eine Veränderung des Vibrationstempos oder eine Zunahme der Gyrationsenergie erfolgte. Die Temperatur wird also konstant bleiben und die gelieferte Wärme in Brechungsenergie, die man ungenau als latente *Wärme* bezeichnet, umgewandelt werden. Diese Vorgänge lassen sich etwa mit einem Metallfaden vergleichen, der seine Ladungsgrenze erreicht hat und nun *zäh wird*, indem er eine beträchtliche Wärmemenge absorbiert.**)

*) Man weiß, daß die Leitfähigkeit wächst, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert, aber diese Größe setzt immer das Vorhandensein einer Vibration voraus, welche, gleichzeitig mit der Leitfähigkeit, verschwinden würde, wenn die Null-Temperatur wirklich erreicht würde.

**) Gründe einer andern Ordnung, in Verbindung mit Reibungen, besagen, daß diese Fäden Wärme frei machen.

Wenn man die Spannungsgrenze für eine große Anzahl Fibern gleichzeitig erreicht, so erfolgen die plötzlichen Veränderungen des Zustandes der Materie. Die Schmelztemperatur wird eine vollkommen bestimmte, fixe Temperatur. Aber wir können auch ungehindert annehmen, daß schon bei der Temperaturerhöhung eines festen oder flüssigen Körpers ein progressives Reißen von Fibern oder eine Vorbereitung zum Reißen, das dann nur einer einfachen Verlängerung oder Ausdehnung entspricht, erfolge. Diese letztere Energiemenge bezeichnen wir als *latente Ausdehnungswärme.* Wenn anderseits *reelle* Reißungen progressiv stattfinden, so bekommen wir beim Durchlaufen einer mehr oder weniger großen Temperaturenscala unvollkommene Zustandsänderungen. Hier denken wir u. a. an das Halb-Schmelzen des Eisens um die Temperatur 700°.

Als Erscheinungen, die die Erhöhung der Temperatur von Körpern begleiten, haben wir also zu betrachten: 1) eine Zunahme an Gyrationsenergie, die der Zunahme der eigentlichen Temperatur entspricht; 2) eine Energiezunahme, die zur Verlängerung der Fibern, welche die liquidogenen Moleküle A vereinigen und konstituieren, verwendet wird; 3) daß die verwendete Energiemenge die Fibern, welche unter einander gewisse gasogene Moleküle a vereinigen, ausdehnen wird. Die letzten beiden Energiemengen entsprechen der latenten Ausdehnungswärme, wie wir sie genannt haben.

Wenn diese Spannungen einen Grenzwert erreichen, erfolgt ein Reißen, wie oben beschrieben, die Moleküle a werden frei, und wir erhalten ein Gas oder einen Dampf.

Kann man nun diese Dissoziation als vollständig betrachten? Bei den einatomigen Gasen und Dämpfen, wie Helium und Quecksilberdampf, steht uns dabei nichts im Wege, aber in anderen Fällen, wie bei Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w., bleiben immer mindestens zwei Elementaratome a vereinigt, was auch bei den zusammengesetzten Gasen zutrifft.

Die Bande, die bei der Verdampfung Widerstand leisten, sind gewöhnlich viel stärker; sie können indessen wie die ersteren progressiv nachlassen und so eine Absorption von Wärmemengen verursachen, der wir die Bezeichnung *latente Wärme der chemischen Dissoziation* gegeben haben. Diese Größe ist die vierte Wärmemenge, die bei der Erhöhung der Temperatur verwendet wird, ohne daß man die Grenze des Fiberreißens erreicht hätte. Wir werden endlich, so wie wir die Schmelz- und die Verdampfungswärme betrachtet haben, die *Dissoziationswärme* behandeln müssen.

Wir erkennen jetzt auch genauer die Bedeutung des Gesetzes von *Dulong* und *Petit;* es läßt sich folgendermaßen ausdrücken: Die Systeme, d. h. die *Atome* (?) a absorbieren bei Temperaturerhöhung von 1° pro Längeneinheit dieselbe Menge Gyrationsenergie, ungeachtet der Quantität Materie-Energie, die sie einschließen, und ungeachtet der sogenannten *Natur* des Körpers.

Es entsprechen alsdann gleiche Gyrationsenergiezunahmen gleichen Temperaturzunahmen, und da diese gleichen Gyrationsenergiezunahmen anderseits gleiche Zunahmen an Propulsionsenergie bestimmen, indem die Gyrationsenergie bei den Gasen teilweise in Propulsionsenergie umgewandelt wird, so finden wir bei diesen Körpern, daß Temperaturerhöhungen gleiche Druckzunahmen bestimmen.

Wenn die Gyrationsenergie die einzige ist, die wir bei der Temperaturerhöhung eines Gases zu betrachten haben, so muß die spezifische Wärme konstant sein. Wenn aber die latente Wärme der chemischen Dissoziation dazwischenkommt, so wird eine Zunahme der spezifischen Wärme bis zum Augenblick des Reißens, dem Augenblick der chemischen Dissoziation, stattfinden.

Es ist interessant, daß die latente Ausdehnungswärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur wenig schwankt, woraus folgt, daß die Variation der spezifischen Wärme der Flüssigkeit mit der Temperatur ungefähr dieselbe ist wie die der spezifischen Wärme ihres Dampfes.

Kommen wir nun auf die Interpretation der Gastheorie zurück. In den Gasen werden die Fortbewegungen der Atome und Moleküle, dank einer Vibrationsbewegung der Ionen, eine Konsequenz der assimilierten Gyrationsenergie, und wenn z. B. zwei gyrostatische Wasserstoff- oder Sauerstofffibern äquivalente Energiemengen, mit andern Worten dieselbe peripherische Geschwindigkeit, besitzen, so haben diese beiden Torsionen laut Definition dieselbe Temperatur. Nehmen wir nun an, sie seien am absoluten Nullpunkt, d. h. besäßen keinerlei Vibrationsbewegung, so können sie sich keine Energie, keine Reibung mitteilen und nicht in Bewegung gesetzt werden, da die Umwandlung der Gyrations- in Fortbewegung nicht möglich ist. Der von einem solchen System ausgeübte Druck muß daher Null sein. Denken wir uns nun, es würden vibrierende Torsionen mit einer äquivalenten Gyrationsenergie, die jedoch größer ist als die der beiden ersten Torsionen, in die Nähe gebracht, so wird das Ergebnis sein, daß zunächst diesen beiden ersten elektromagnetische Schwingungen mitgeteilt und dann die Gyrationsenergien äquivalent gemacht werden, worauf Temperaturgleichgewicht eintritt.

Daraus folgt, daß, wenn man in diesem Vibrationszustand und nach diesem Verfahren gleiche gyrostatische Energievermehrungen erteilt, man gleiche Zunahmen an Translokationsenergie, d. h. gleiche Druckzunahmen erhält.

Der Druck, der die Temperatur mißt und proportional mit der Gyrationsenergie zunimmt, ist also eine Funktion zweier Größen, die proportional zunehmen: erstens der Gyrationsenergie und zweitens der Vibrationsenergie, die man hier als Energie der Übertragbarkeit der Gyrationsbewegung bezeichnen könnte; sie nehmen bei den Gasen nach Linearfunktionen zu.

Nach der Elektronentheorie muß die Übertragbarkeit der Elektronenbewegung immer existieren, woraus folgt, daß beim absoluten Nullpunkt die magnetischen Eigenschaften des Körpers vollständig verschwinden müßten.

Die Erfahrung lehrt also, daß, wenn man einem Gas gleiche Mengen mechanischer Arbeit gibt, diese, in Wärme umgeformt, gleiche Druckzunahmen bestimmen, was gleichen Gyrationsenergie-Zunahmen entspricht.

Die Vibrationsenergie kann in Bezug auf die Gyrationsenergie vernachlässigt werden.

Betrachten wir den einfachsten Fall (Fig. 6):

1) die Quantität Materie-Energie *oe* beim absoluten Nullpunkt muß in Bezug auf die Zunahme der Gyrationsenergie, die durch *cd* dargestellt wird und der praktisch durchführbaren Temperaturerhöhung *t* entspricht, immer enorm sein; 2) die Zunahme der Vibrationsenergie *ab* ist in Bezug auf *cd* immer zu vernachlässigen.

Beim vollkommenen Gas kann also die Vibrationsenergie vernachlässigt werden, beim unvollkommenen bestimmt die Vibration die Ausdehnung der Fiber und dann die intermolekulare Ausdehnungsarbeit, d. h. die latente Dissociationswärme.

Betrachten wir einmal ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas, das anfangs auf dem absoluten Nullpunkt sei und dem man eine kleine Quantität Vibrationsenergie *m n* mitteile; die Mitteilung finde durch die Vibrationen eines Körpers höherer Temperatur, den man in die Nähe bringt, statt. Diese schwache Vibration bestimmt nun die Be-

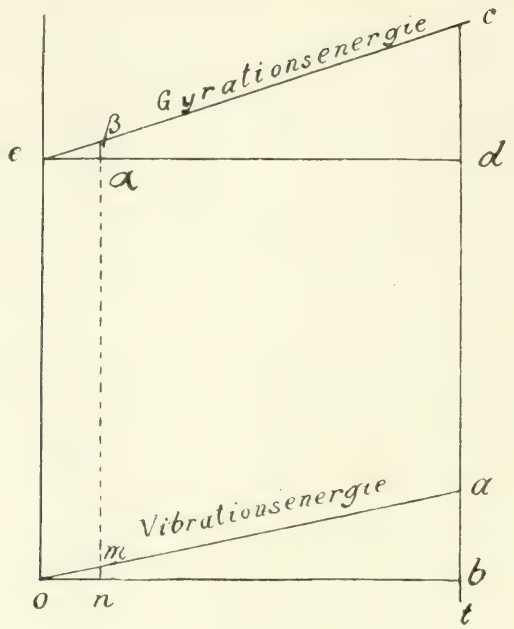


Fig 6

tätigung der Elemente, so daß die Transformierung eines Bruchteiles Gyrationsenergie in Translokationsenergie möglich wird, woraus dann ein schwacher Druck entsteht.

Wir könnten für den rein idealen Fall annehmen, daß die Gyrationsenergie unabhängig von der Veränderung der Vibrationsenergie sei, und daß wir infolgedessen die Gyrationsenergie durch die Gerade *ed* darstellen können. Wenn dies der Fall ist, so würde die Vibrationsenergie gleichmäßig mit der Temperatur zunehmen, und die Fähigkeit, die Elemente in Tätigkeit zu setzen, würde in demselben Verhältnis steigen, ebenso wie der Druck. Daraus folgt also, daß die spezifische Wärme eines solchen Gases *nahezu gleich* Null wäre, da ja die Vibrationsenergie in Bezug auf die Gyrationsenergie zu vernachlässigen ist. Dieser Fall entspricht den Phänomenen der Phosphoreszenz, wo man zwei Körper mit äquivalenten gyrostatischen Energiemengen beieinander hat, von denen jedoch der eine im Vibrationszustand ist und der andere nicht. Unter diesen Umständen kann sich keine merkliche Wärme- oder Gyrationsenergiemenge übertragen, die Strahlung ist *kalt*.

Betrachten wir nun den Normalfall, wo ein Gas z. B. am absoluten Nullpunkt ist und ein Körper höherer Temperatur, der also eine größere entsprechende Gyrations- und gleichzeitig die Mittels- oder Vibrationsenergie besitzt, in seine Nähe gebracht wird. Das Gas wird alsdann gleichzeitig die Mittelsenergie *mn* und die Gyrationsenergie $\alpha\beta$ annehmen, wobei *mn* in Bezug auf $\alpha\beta$ vernachlässigt werden kann.

Doch dringen wir noch etwas tiefer in die Frage ein: Betrachten wir einmal die der atomischen Torsion entsprechende kreisförmige Ionenkette und nehmen an, daß dieselbe infolge einer bestimmten Temperatursteigerung eine Zunahme an Gyrationsgeschwindigkeit Δv (Fig. 7) erfahre, die wir als für den ganzen Körper dieselbe annehmen wollen. Diese Gyrationsgeschwindigkeits-Zunahme wird einerseits eine Zu-

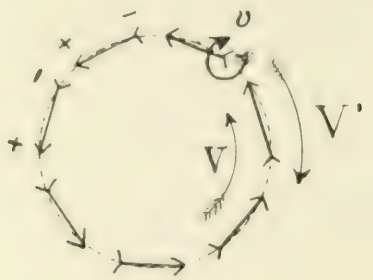


Fig 7.

nahme der Propulsionsgeschwindigkeit des Äthers ΔV bewirken, und die entsprechende Reaktion wird eine Geschwindigkeitsänderung im ionischen Rückstoß $\Delta V'$ bestimmen.

Da wir nun aber gesagt haben, daß die atomistische Wärme für alle Atome dieselbe sei, so bedeutet das, daß die Zunahme der Propulsionsenergie des Äthers, d. h. die Vermehrung der Arbeit des Atomstromes $\Delta.Rc^2$, für alle Körper dieselbe ist.

Wenn wir jedoch annehmen, daß bei allen Körpern nicht nur die Energie $\mu\Delta V^2$ sondern auch ΔV gleich sind, wobei μ die Masse des propulsierten Äthers, d. h. die elektromagnetische Masse, darstellt, so muß diese letztere auch unveränderlich sein. Anders wäre es mit der ionischen Masse m, die dem bei den verschiedenen Körpern variierenden Rückstoß unterliegt, und wir haben infolgedessen, da ja die Rückstoßenergie notgedrungen bei allen Körpern konstant ist,

$$\mu\,\Delta V^2 = m\,\Delta V'^2 = m_1\,\Delta V'^2_1 \ldots\ldots$$

Mit andern Worten: die Propulsionsgeschwindigkeiten der materiellen Elemente sind umgekehrt proportional zu den Quadratwurzeln der Ion-Gewichte.

Dasselbe Verhältnis besteht offenbar zwischen den atomischen Fortbewegungsgeschwindigkeiten, die die Konsequenz der Gyrationsgeschwindigkeiten und ihnen proportional sind, wenn man isolierte Elemente, d. h. die einatomigen Gase annimmt.

Wenn wir sagen, daß die ionischen Massen m mit der Natur der Substanz variieren, so drücken wir uns offenbar zu einfach aus, denn das heißt genau genommen, daß eine gegebene ionische Fiberlänge den Massen m, m_1 etc. proportionale Quantitäten Materie enthält. In Wirklichkeit werden aber diese ungleichen Quantitäten Materie von Ionen, welche gleiche Quantitäten Materie enthalten, gebildet, und wir haben ja gesehen, daß, wenn dies nicht so wäre, Körper verschiedener Natur, aber derselben Schwerkraft unterworfen, ungleich schnell fallen würden.

Wir sind also hier auf einem sehr indirekten Wege bei dem Gesetz von *Prout* angekommen, welches *Dumas* und *Stas* in ihren Untersuchungen bestätigen oder resp. anfechten wollten. Leider muß man es als wahrscheinlich erachten, daß das Experiment hier immer fruchtlos sein wird, da ja, wenn man an die zahlreichen Spektralstrahlen, die manche Metalle darbieten, denkt, das Ion als mehreretausend Mal weniger wägbar als das Atom anzusehen ist. Man könnte also das Wasserstoffatom nicht zur Darstellung dieser Quantität Materie benutzen.

Unsere Darstellungsart des Atoms gestattet uns auch, die Wertigkeit (Valenz) auf eine etwas andere Weise als bisher zu verstehen. Man denkt sich unter Wertigkeit gewöhnlich etwas wie eine Anzahl *Häkchen*, möglichst einfach, wie 1, 2, 3, 4, 5; wie

wir hier sehen, existiert diese Einfachheit in Wirklichkeit gar nicht, sondern können wir die Längeneinheit der Fiber, die hier das Atom darstellt, so auffassen, als besäße sie eine gewisse Anzahl gelockerter Ionen, und diese Zahlen können von aufs Geradewohl gewählten Ziffern dargestellt werden, wie z. B.

a) 1073 b) 2891 c) 3301 d) 4761 e) 5901

Wir wollen annehmen, daß diese Elemente positiven Potentialen entsprechen, und eine zweite, ähnliche Reihe, die jedoch negativen Potentialen entsprechen, ins Auge fassen:

a') 1901 b') 2305 c') 3605 d') 4221 e') 5112

Denken wir uns nun eine Verbindung:

$$a_1 a_1' = (1073)^{+}\ (1901)^{-} = (1073)^{+}\ (1073)^{-} + 828,$$

so sehen wir, daß 1073 positive Ionen mit 1073 negativen vereinigt sind, daß aber von den letzteren ein nicht benutzter Überschuß von 828 bleibt.

Unter diesen Umständen spielen a und a' beide die Rolle einwertiger Elemente, und die nicht verwendeten 828 negativen Ionen werden die Kombination sauer machen. Das ist z. B. der Fall bei der Salzsäure, HCl.

Betrachten wir nun den umgekehrten Fall und nehmen z. B.

$$a = 1501 \text{ und } b' = 2305,$$

so wird die Verbiudung sein

$$a_2 b' = (1501 \cdot 2)^{+}\ (2305)^{-} = (3002)^{-}\ (2305)^{-} = (2305)^{+}\ (2305)^{-} + 697.$$

Wir erhalten hierbei einen Überschuß an positiven Elementen, und die Verbindung wird alkalisch sein. Hierher gehört z. B. K_2O.

Es läßt sich übrigens leicht einsehen, daß diese Wertigkeit nicht notgedrungen fest ist, sondern daß die Anzahl der ionischen Lockerungen für ein und dieselbe ionische Fiber je nach den vorliegenden Verhältnissen variieren kann; diese Verhältnisse mögen den ionischen Gleichgewichtszustand der Fiber mehr oder weniger ändern, d. h. ihre Wertigkeit erhöhen oder vermindern, was nach der Elektronentheorie undenkbar ist.

Man könnte dann dabei zwei Fälle in Betracht ziehen. Erstens Verbindungen, bei denen sich die Lockerung sozusagen nur für die Erfordernisse der Verbindung vollzieht, und hierher gehörten z. B. alle Kohlenwasserstoffe, die weder sauer noch alkalisch reagieren; wir haben eben keinerlei überschüssige Lockerung. Den andern Fall haben wir in den Verbindungen, die wir zuerst betrachtet haben; man kann hier entweder eine vor der Zusammenbringung der Körper existierende Lockerung, die größer ist als für die Verbindung notwendig, annehmen (und das ist sicher der Fall bei den Körpern, die Radioaktivität manifestieren), oder aber eine vom Milieu beim Zusammenbringen der Körper hervorgerufene Lockerung vermuten.

Schlüsse.

1) Die Energetik ist im Widerspruch mit den Gesetzen der Logik.

2) Das *Newton*sche Modell der Materie führt zu paradoxen Konsequenzen.

3) Es gibt eine Unterbrechung nicht nur zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand, sondern auch zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen.

4) Die Temperatur wird von der Gyrationsenergie und die innern Arbeiten von der Vibrationsenergie regiert.

5) Der explosive Charakter der Materie wird immer auffälliger.

ION, ELEKTRON UND ATOM.

Von *Dr. Manville*, Bordeaux.

Erster Teil.

Ein mechanisches Problem.

Der vorliegende Aufsatz strebt ein bestimmtes mechanisches Problem zu lösen; die Interpretation dieser Lösung hängt ihrerseits von einigen Hypothesen ab, die in den Elektronentheorien allgemein vorausgesetzt werden.

Wir machen den Leser auf diesen Umstand aufmerksam, um Vorwürfen gegen unsere Definitionen und Hypothesen in dieser Richtung vorzubeugen, wir behalten uns jedoch das Recht vor, eine Kritik etwaiger Einwände in einer zweiten Abhandlung zu unternehmen.

Wir wollen die Begriffe des Ions und des Elektrons in nachstehender Weise feststellen.

Elektron. Ein Elektron ist ein materielles, leitungsfähiges, verschwindend kleines Massenteilchen, das mit negativer Elektrizität geladen ist. Wir nehmen folgende Hypothese an:

1) Ein Elektron ist kugelförmig. Es sei a sein Halbmesser, e seine elektrische Ladung, m seine materielle Masse, μ die magnetische Permeabilität der Mitte, in der sich das Elektron frei bewegen kann.

2) Wir nehmen an, daß in der Bewegung die scheinbare oder elektromagnetische Masse des Elektrons durch $m + \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu e^2}{a}$ gegeben ist.

3) Wir nehmen an, daß ein Elektron sich mit irgendwelchem materiellen Atome vermengen kann, ohne die an ihm haftende Ladung zu verändern.

Ion. Mit dem Namen Ion belegen wir ein elektrisch-neutrales materielles Teilchen, dem ein oder mehrere Elektronen entzogen sind. Der Rest, der augenscheinlich mit positiver Elektrizität versehen ist, wird ein positives Ion genannt werden (ein- oder mehrwertig).

Ein materielles Atom dagegen, zu dessen Ladung ein oder mehrere Elektronen hinzugefügt worden sind, wird ein negatives Ion heißen (ein- oder mehrwertig).

Wir stellen in diesem Falle folgende Hypothese auf:

1) Ein Ion ist ein kugelförmiger Elektrizitätsleiter, dessen Halbmesser a' im Verhältnis zu a des Elektrons sehr groß ist.

2) Seine scheinbare Masse in der Bewegung ist durch die Formel $m' + \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu e'^2}{a'}$ gegeben; m' ist seinerseits sehr groß im Verhältnis zu m.

Fundamentale Hypothese. Das elementare Coulombsche Gesetz der elektrischen Wirkungen ist bei unendlich kleinen Abständen ganz genau. Aus diesen Hypothesen folgt, daß, wenn ein Ion und ein Elektron im elektrischen Gleichgewichte sich befinden

1) die entsprechenden elektrischen Ladungen auf der Oberfläche konzentriert sind;

2) daß im Ruhezustande ihre elektrische Wirkung, rein rechnerisch genommen, dieselbe ist, als ob ihre ganze elektrische Masse in ihrem Mittelpunkt befindlich wäre.

Hypothese. Wir nehmen an, daß die Geschwindigkeiten des Ions und des Elektrons während der Bewegung solcherart sind, daß die elektrische Verteilung als unveränderlich angesehen werden kann.

Nachdem wir diese Definitionen und Hypothesen aufgestellt haben, legen wir uns das folgende Problem vor:

Zur Zeit t_0 nehmen die Mittelpunkte eines Ions und eines Elektrons, die sich in einem dielektrischen Medium bewegen, die Positionen P_1 und P_2 ein; ihre Geschwindigkeiten u_1 und u_2 haben ein- und dieselbe Richtung; der Abstand $P_1 P_2 = r$ ist ein solcher, daß das Elektron als im elektromagnetischen Wirkungsfelde des Ions befindlich angesehen werden kann; unsere Aufgabe ist nun, unter diesen Bedingungen die Bewegung des Systems, das durch das Ion und das Elektron gebildet ist, festzustellen.

Sind zunächst die Hypothesen, die wir formuliert haben, genügend, um das Problem rechnerisch zu behandeln? Wir wollen diese Frage näher betrachten.

1) Was werden wir als Masse des Ions und des Elektrons annehmen? Die Definition des Ions und des Elektrons, die wir gegeben haben, setzt freilich voraus, daß diese Massenteilchen in Bewegung sind, und zwar werden sie dort als isoliert angenommen, oder wenigstens als in einer Mitte befindlich, deren Permeabilität μ eine unveränderliche Größe ist. Ist dies hier der Fall? Offenbar nicht. Die Permeabilität der Mitte hängt unter sonst gleichen Umständen von den Geschwindigkeiten u_1 und u_2 ab. Trotzdem nehmen wir an, daß von der Zeit t_0 ab die bezüglichen Lagen des Ions und des Elektrons und ihre Geschwindigkeiten derart sind, daß die Variationen, die μ erleidet, während der ganzen späteren Bewegung vernachlässigt werden können. In dem eben genannten Falle können M_i und M_e (die scheinbaren Massen des Ions und Elektrons) von der Zeit t_0 an als Konstanten betrachtet werden.

Wie kann nun die gegenseitige Wirkung des Ions und Elektrons bestimmt werden? Wir nehmen an, daß eine sich bewegende elektrische Ladung einem kleinen Strome vergleichbar sei. Aber wie kann 1) der numerische Ausdruck des Gesetzes ihrer gegenseitigen Wirkung und wie können 2) die Richtung und der Anlegungspunkt der letzteren bestimmt und dargestellt werden? Mehrere Formeln sind zu diesem Zwecke aufgestellt worden.

Wilh. Weber, der einer der ersten war, die sich mit dieser Frage beschäftigten, schlug das Gesetz der gegenseitigen Wirkung in nachstehender Form vor:

$$\varphi = \frac{e\, e'}{r^2}\left[1 - \frac{1}{A^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{2}{A^2}\, r\, \frac{d^2 r}{dt^2}\right],$$

wobei A eine Konstante bezeichnet. Er spricht außerdem den Satz aus, daß diese Wirkung die Richtung der Geraden, die die Mittelpunkte der beiden elektrischen Massen verbindet, hat.

Doch *Clausius* bewies, daß dieses Gesetz und diese Hypothese unzulässig seien und den Erfahrungen widersprechen.

Riemann unternahm die Lösung des Problems im Jahre 1876 und schlug als Komponente der gegenseitigen Wirkung zur Zeit t in der Richtung dreier rechtwinkligen, im Raume fixen Achsen Ausdrücke folgender Form vor:

Es seien e und e' zwei elektrisierte Massenteilchen, die in einem Punkte konzentriert angenommen werden; x, y und z und x', y' und z' seien ihre rechtwinkligen Koordinaten zur Zeit t; die Komponente der Kraft, die auf e nach der Achse x wirkt, ist

$$X = \frac{e\,e'}{A^2} \cdot \frac{d\,r}{d\,x} + \frac{e\,e'}{A^2} \cdot \frac{d}{dt}\left[\frac{2}{r}\left(\frac{d\,x}{dt} - \frac{d\,x'}{dt}\right)\right] +$$

$$+ \frac{e\,e'}{A^2} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d\,r}{d\,x}\left[\left(\frac{d\,x}{dt} - \frac{d\,x'}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\,y}{dt} - \frac{d\,y'}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\,z}{dt} - \frac{d\,z'}{dt}\right)^2\right]$$

Die Komponenten in der Richtung der Achsen y und z sind durch analoge Ausdrücke gegeben.

Riemann betrachtet das Gesetz der gegenseitigen Wirkung als eine Funktion der Geschwindigkeit zweier elektrisierter Körperteilchen; diese Wirkung ist anderseits nicht wie die Gerade gerichtet, die ihre Mittelpunkte verbindet.

Das Gesetz von *Clausius* ist noch komplizierterer Art, es wird durch dessen physikalische Forschungen das Problem nicht vereinfacht. Wir werden uns ausführlicher mit diesem Gesetz im zweiten Teile unserer Arbeit beschäftigen; gegenwärtig haben wir dieses Gebiet nur berührt um hervorzuheben, daß die gegenseitige Wirkung zweier sich in Bewegung befindlichen elektrischen Ladungen im allgemeinen nicht in der Richtung der Geraden, die ihre Mittelpunkte verbindet, stattfindet, und daß ihr Ausdruck eine Funktion ihres Abstandes wie auch ihres Geschwindigkeitsvektores ist.

Dessenungeachtet machen wir die folgende

Hypothese. Wir nehmen an, daß die gegenseitige Wirkung zwischen einem sich bewegenden Ion und Elektron lediglich eine Funktion des Abstandes r sei und daß sie ferner zu irgendwelcher Zeit wie die Gerade, die die Mittelpunkte der zwei elektrischen Kugeln verbindet, gerichtet sei.

Wir beziehen unser System auf drei rechtwinklige, im Raume feste Koordinatenachsen, nennen a_1, b_1, c_1 die Koordinaten des Mittelpunktes P_1 des Ions zur Zeit t_0, und a_2, b_2, c_2 die Koordinaten des Mittelpunktes P_2 des Elektrons zu derselben Zeit.

Die Gleichungen der Bewegung des Punktes P_1 zur Zeit t sind [1])

$$1.) \quad \left|\begin{array}{l} M_i \dfrac{d^2 a_1}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{a_2 - a_1}{r} \\ M_i \dfrac{d^2 b_1}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{b_2 - b_1}{r} \\ M_i \dfrac{d_2 c_1}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{c_2 - c_1}{r} \end{array}\right.$$

und diejenigen des Punktes P_2

$$2.) \quad \left|\begin{array}{l} M_e \dfrac{d^2 a_2}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{a_1 - a_2}{r} \\ M_e \dfrac{d^2 b_2}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{b_1 - b_2}{r} \\ M_e \dfrac{d^2 c_2}{dt^2} = f(r)\,\dfrac{c_1 - c_2}{r} \end{array}\right.$$

[1]) Hier ist eine neue Hypothese versteckt: Haben wir das Recht, vom rechnerischen Standpunkte aus, die Bewegung eines Ions als die einer in einem Punkt konzentrierten Ladung zu betrachten? Wir kommen im zweiten Teil auf diese Frage zurück.

Wenn wir die Gleichungen desselben Ranges in 1.) und 2.) addieren, so ergiebt sich

$$3.)\quad \begin{cases} M_i \frac{d^2 a_1}{dt^2} + M_e \frac{d^2 a_2}{dt^2} = 0 \\ M_i \frac{d^2 b_1}{dt^2} + M_e \frac{d^2 b_2}{dt^2} = 0 \\ M_i \frac{d^2 c_1}{dt^2} + M_e \frac{d^2 c_2}{dt^2} = 0 \end{cases}$$

Wir bezeichnen jetzt durch ξ $\mathfrak{h}$ ς die Koordinaten eines Punktes Γ, die durch folgende Gleichungen bestimmt werden:

$$\xi = \frac{M_i a_1 + M_e a_2}{M_i + M_e}$$
$$\mathfrak{h} = \frac{M_i b_1 + M_e b_2}{M_i + M_e}$$
$$\varsigma = \frac{M_i c_1 + M_e c_2}{M_i + M_e}$$

Wir nennen diesen Punkt Γ, analog dem Schwerpunkte der Punkte P_1 und P_2 im Schwerefelde, den Mittelpunkt der scheinbaren Attraktion des Systems.

Wir haben dann

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = 0, \qquad \frac{d^2 \mathfrak{h}}{dt^2} = 0, \qquad \frac{d^2 \varsigma}{dt^2} = 0,$$

woraus der Satz folgt:

Der Mittelpunkt der scheinbaren Attraktion des Systems, das durch das Elektron und das Ion gebildet ist, bewegt sich in gerader Linie mit gleichbleibender Geschwindigkeit.

Ziehen wir nun, anstatt sie zu addieren, die Gleichungen 1.) und 2.) desselben Ranges von einander ab, so erhalten wir:

$$4.)\quad \begin{cases} \frac{d^2 a_1}{dt^2} - \frac{d^2 a_2}{dt^2} = \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_e}\right] f(r) \frac{a_2 - a_1}{r} \\ \frac{d^2 b_1}{dt^2} - \frac{d^2 b_2}{dt^2} = \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_e}\right] f(r) \frac{b_2 - b_1}{r} \\ \frac{d^2 c_1}{dt^2} - \frac{d^2 c_2}{dt^2} = \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_e}\right] f(r) \frac{c_2 - c_1}{r} \end{cases}$$

Führen wir zunächst die Zeichen

$$a_2 - a_1 = x, \qquad b_2 - b_1 = y, \qquad c_2 - c_1 = z$$

und

$$\left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_e}\right] f(r) = \psi(r)$$

ein, so verwandeln sich 4.) in

$$5.)\quad \begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} = -\psi(r) \frac{x}{r} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} = -\psi(r) \frac{y}{r} \\ \frac{d^2 z}{dt^2} = -\psi(r) \frac{z}{r} \end{cases}$$

Diese Gleichungen drücken aus, daß der Punkt P_2, d. h. das Elektron, sich in bezug auf ein festes Achsensystem mit P_1 als Anfangspunkt so bewegt, als ob der letztere fest wäre und auf eine Einheit der scheinbaren Masse des Elektrons eine Anziehungskraft von $\psi(r)$ ausübe. Die Kenntnis der Bewegung des Punktes Γ, des Mittelpunktes der scheinbaren Attraktion, zeigt uns, daß die Bewegung dieses letzteren auf die Beschreibung der Bewegung von P_2 in bezug auf P_1 zurückgeführt werden kann. Nun ist bekannt, daß eine solche Bewegung, die analog der der Planeten um die Sonne ist, in der Ebene geschieht, die P_1 und die Geschwindigkeit des Punktes P_2 zur Zeit t_0, wo die Wirkung des Punktes P_1 anfing, enthält. Wir nehmen diesen Augenblick als Anfangspunkt der Zeit, und die soeben bestimmte Ebene als Ebene von xy. Diese Wahl der Achsen gibt beständig $z = 0$ und macht die dritte der Gleichungen 5.) überflüssig.

Nun bestimmen wir in der Ebene von xy den Punkt P_2 durch seine Polarkoordinaten r und Θ und nehmen an, daß zur Zeit t_0 der Punkt P_2 sich auf der Achse x befinde, d. h. daß wir haben $\Theta = \Theta_0$ und $r_0 = x$.

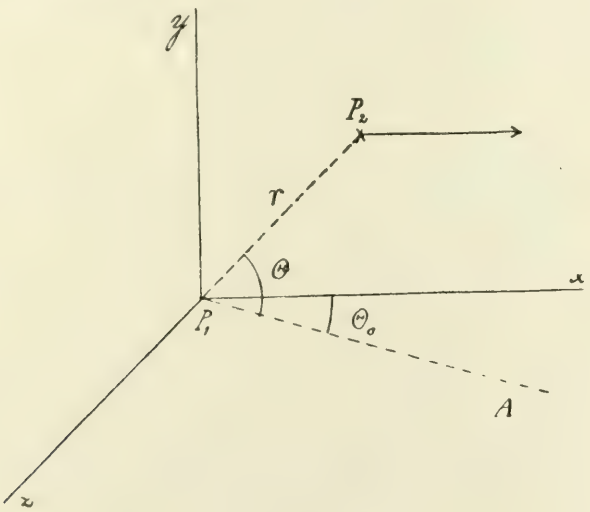


Fig 1

Wir haben also

$$6.) \quad \begin{cases} x = r \cos(\Theta - \Theta_0) \\ y = r \sin(\Theta - \Theta_0), \end{cases}$$

Verhältnisse, aus denen

$$7.) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2} \qquad \Theta - \Theta_0 = \operatorname{arc\,tg} \frac{y}{x}$$

folgt.

Hypothese. Wir nehmen an, daß x und y, wie auch ihre Differentialquotienten erster und zweiter Ordnung, kontinuierliche Funktionen der Zeit t sind. Unter diesen Bedingungen sind r und Θ ebenfalls kontinuierliche Funktionen, die Differentialquotienten erster und zweiter Ordnung zulassen, der Fall $x = y = 0$ ausgenommen.

Die Komponenten der Beschleunigung des Punktes P_2 in der Richtung des Radius Vektores und der Senkrechten sind:

8.) $$\begin{cases} \dfrac{d^2 r}{dt^2} - r\left(\dfrac{d\Theta}{dt}\right)^2 \\ \dfrac{1}{r} \cdot \dfrac{d}{dt}\left(r^2 \dfrac{d\Theta}{dt}\right) \end{cases}$$

Die Gleichungen 9.) und 10.)

9.) $$\frac{d^2 r}{dt^2} - r\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)^2 = -\psi(r)$$

10.) $$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dt}\left(r^2 \frac{d\Theta}{dt}\right) = 0$$

können also die Gleichungen 5.) ersetzen.

Hypothese. Wenn wir jetzt die Hypothese hinzufügen, daß r weder Null noch unendlich groß werden kann, so kann 10.) geschrieben werden:

11.) $$\frac{d}{dt}\left(r^2 \frac{d\Theta}{dt}\right) = 0,$$

weil beide Glieder der Gleichung 10.) mit r multipliziert werden können.

Die Integration der Gleichung 11.) giebt

12.) $$r^2 \frac{d\Theta}{dt} = C$$

Die Hypothese $r \gtrless 0$ ist also mit der Annahme der Gleichung der Flächenräume gleichwertig:

Bei Benutzung dieser Gleichung wird 9.) also

13.) $$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{C^2}{r^3} - \psi(r)$$

Die Gleichungen 12.) und 13.) sind 9.) und 10.) gleichwertig, da Θ durch 12.) berechnet werden kann; das Problem der relativen Bewegung des Punktes P_2 um P_1 ist also auf eine fiktive Bewegung in einer Geraden zurückgeführt; in dieser Bewegung bezeichnet r die Abszisse des Punktes P_2, und die beschleunigende Kraft ist:

$$-\psi(r) + \frac{C^2}{r^3}.$$

Aber die Geschwindigkeit des Punktes P_2 in der Richtung des Radius Vektores $P_2 P_1$ kann gleich Null werden, und zwar wenn r eine der Wurzeln der Gleichung

14.) $$-\psi(r) + \frac{C^2}{r^3} = 0$$

wird. Nehmen wir an, daß zu einer bestimmten Zeit alle Anfangsbedingungen, wie auch alle formulierten oder ihnen gleichwertigen Hypothesen, erfüllt sind, so gibt 12.), wenn wir mit $r_1, r_2 \ldots r_n$ die realen Wurzeln der Gleichung 14.) bezeichnen:

$$\Theta = \frac{C}{r_p^2} A + C_1$$

wobei C_1 eine Konstante bedeutet.

Das Elektron P_2, das einen Kreis mit dem Radius r_p erreicht hat, kann diesen also eine unbestimmte Zeitlang durchlaufen.

Wenn aber P_2 diese Bahn aus irgendwelcher Ursache verläßt, so wird die fiktive, durch 13) gegebene geradlinige Bewegung als Regulator der realen krummlinigen Be-

wegung dienen. P_1 kann nach seiner eben verlassenen Bahn zurückkehren oder aber eine neue, analoge Bahn einschlagen.

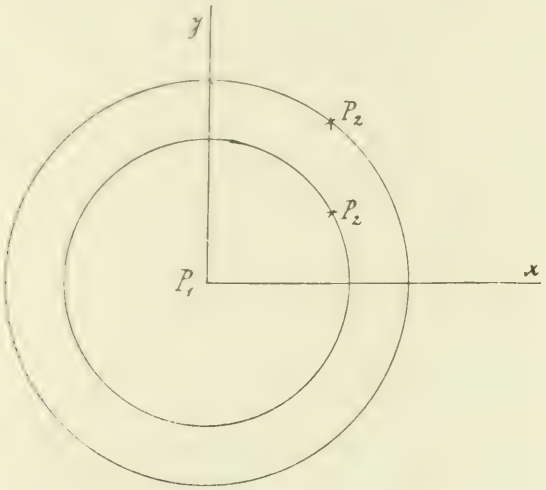


Fig. 2

Wir schließen selbstverständlich den Fall aus, in welchem die ablenkende Kraft den Punkt P_2 zwingt, die Ebene der Achse xy zu verlassen; in diesem Falle wären die Gleichungen 12.) und 13.) unanwendbar. Doch scheint es, daß auch dann das Elektron P_2 noch einen Kreis beschreiben können wird, dessen Zentrum das Ion P_1 bleibt; nur würde die Ebene dieses Kreisee durch P_1 und die Richtung der Geschwindigkeit, mit welcher P_2 die Ebene verläßt, bestimmt werden.

Hier haben wir eigentlich zwei Probleme vor uns, eines der Stabilität und ein anderes des Stabilitätsaustausches, Probleme, die wir im zweiten Teil unserer Abhandlung besprechen werden.

Wir kommen jetzt auf das elektrische System des Ions und des Elektrons zurück und wollen den Halbmesser des Teilchens, das das Ion bildet, mit a_i, den Halbmesser des Elektronteilchens hingegen mit a_e bezeichnen. Aus unsern Hypothesen folgt dann, daß $a_e < a_i$ ist.

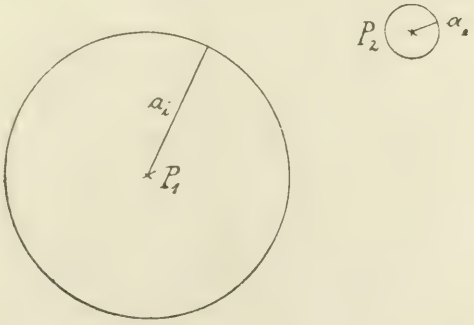


Fig. 3.

Es sei r_p der Radius eines der Stabilitätskreise des Elektrons. Wenn $r_p > a_i + a$ ist, so bildet die Gesamtheit des Systems ein elektrisch neutrales System sofern das positive Ion einwertig ist.

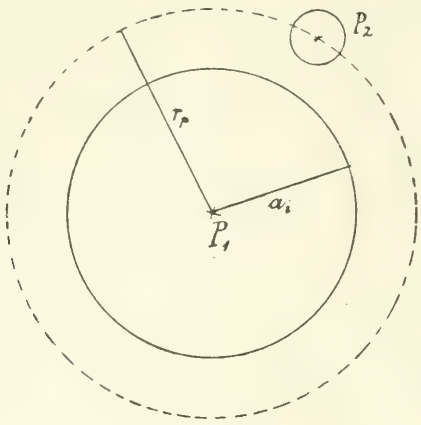


Fig. 4.

Wir wollen dieses Resultat mit einer Hypothese, die *Righi* [1]) ausgesprochen hat, in Verbindung bringen. Ein positives Ion und Elektron, sagt *Righi*, die sich in genügend kleinen Abständen von einander befinden, können, anstatt sich wieder zu kombinieren [2]) ein binäres in seiner Gesamtheit elektrisch-neutrales System bilden; und er fügt hinzu: „Ich stelle mir dieses System ungefähr wie einen *Doppelstern* vor. Die Teilchen, die diesen bilden, sind das positive Ion und das Elektron; die Schwerekraft, die diese zwei Sterne zwingt, sich um den Mittelpunkt ihrer Masse zu bewegen, ist hier durch die elektrische Attraktion ersetzt."

Wir denken, daß die analytische Darlegung der Bedingungen, die erfüllt werden müssen, um mit dem Ion und dem Elektron eine binäres, dem *Righi*schen analoges System bilden zu können, zur nähern Bestimmung einiger Begriffe der Hypothese beitragen wird.

Nehmen wir den Halbmesser r_p eines der Stabilitätskreise des Elektrons so an, daß

$$r_p + a_e < a_i$$

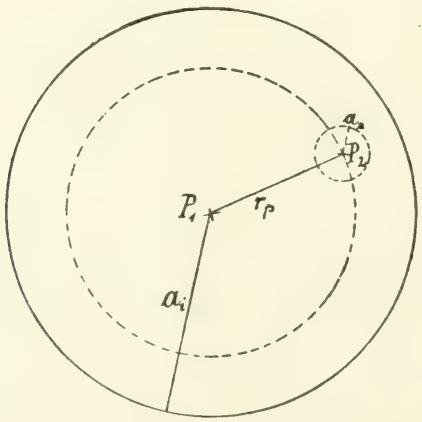


Fig. 5.

[1]) *Righi,* La materia Radiante e i Raggi Magnetici. Bologna (1909).

[2]) Was bedeutet dieses Wort „sich wieder kombinieren"? Dieser Aufsatz beginnt mit der Beantwortung dieser Frage.

und ersetzen anderseits den Punkt P_1, dessen elektrische Ladung e ist, durch die kugelförmige elektrische Schicht, welche den Radius a_1 und die Masse e_1 hat, so ist diese letztere in bezug auf Wirkung dem ersteren genau gleichwertig. Zufolge unserer Hypothesen über die elektrischen Eigenschaften des Ions und Elektrons können wir unser System als ein elektrisch neutrales betrachten; es kann einer Kugel mit gleichförmiger elektrischer Ladung verglichen werden; es besteht aus einem positiven Ion (das einwertig ist), in dessen Innern und um dessen Mittelpunkt sich das Elektron bewegt. Wir werden zur Vergleichung dieser Resultate durch die folgende Hypothese geführt:

Hypothese. Die Atome der Elemente bestehen aus einer einzigen Kugel positiver Elektrizität im Innern, um deren Mittelpunkt sich die Elektronen bewegen. Man ersieht hieraus die leitenden Betrachtungen dieser neuen Definition des Atoms und den Sinn der Rekombinierung, wenn es sich um ein Ion und ein Elektron handelt.

Es bleibt uns noch übrig, eine zweite Definition des Atoms zu betrachten, nämlich:

„Das Atom ist ein Aggregat positiver und negativer Elektronen, die sich untereinander bewegen."

Die Behandlung dieses Problemes gedenken wir in einem zweiten Artikel wiederzugeben.

Bordeaux, 11. Juni 1910.

BROWNSCHE BEWEGUNG UND MOLEKULARE GRÖSSEN.

Von *Jean Perrin* in Paris.

1. Will man sich überzeugen, daß jedes kleine in einer Flüssigkeit befindliche Partikel eine vollkommen unregelmäßige Bewegung besitzt, so braucht man solche nur unter dem Mikroskop zu betrachten. Sie gehen und kommen, stehen still, bewegen sich wieder, steigen, fallen und steigen von neuem, ohne daß irgend eines eine Tendenz zur Unbeweglichkeit hätte. Das ist die *Brown*sche *Bewegung*, so genannt nach dem Naturforscher *Brown*, der sie im Jahre 1827 ausführlich beschrieb; er fand, daß die suspendierten Teilchen sich um so lebhafter bewegen, je kleiner sie sind.

Den Ursprung dieser Bewegung sah *Wiener* bereits voraus, als die kinetische Gastheorie noch jung war, und er deutete darauf hin, daß die Molekularbewegungen eine Erklärung für das Phänomen geben könnten (1863). Diese Hypothese gewann jedoch, da sie nicht auf genügende Beweisgründe gestützt war, bei den in Betracht kommenden Physikern wenig Bedeutung.

Dagegen stellte *M. Gouy* (1888) durch längere Abhandlungen und Experimente fest, daß die molekulare Bewegung nicht nur eine zulässige Erklärung für die *Brown*sche Bewegung biete, sondern, daß man sich gar keine andere Ursache für diese Bewegung denken könne, und er bewies in der Tat, daß diese molekulare Unruhe weder auf Erschütterungen, noch Convectionsströme, noch den Lichteinfluß, noch irgend welche andere Ursachen, selbst nicht auf die Natur der Partikel, die überhaupt einflußlos zu sein scheint, zurückzuführen sei.

Darnach wird man zu der Annahme gezwungen, daß diese Partikel nur zur Bekundung einer inneren Unruhe der Flüssigkeit dienen, welchen Zweck sie umso besser

erfüllen können, je kleiner sie sind, ebenso wie ein kleines Stück Holz den Bewegungen der Meereswogen besser folgt als ein langer Stock. Diese Unruhe der Flüssigkeit wieder ist erklärlich, wenn letztere aus elastischen, sich unaufhörlich bewegenden Molekülen gebildet ist, wie in den Molekulartheorien ja angenommen wird: diese Moleküle stoßen unaufhörlich sämtliche beobachtete Teilchen, und haben diese Stöße umso weniger Aussicht, sich auszugleichen, je kleiner die Teilchen sind.

Die *Brown*sche Bewegung erscheint also als eine bemerkenswerte qualitative Bestätigung der Molekulartheorien. Doch ist der Beweis nicht vollständig und der Ursprung des Phänomens nicht sicher festgestellt, solange die Theorie nicht gestattet, wenigstens die Größenordnung dieser Erscheinung festzulegen.

2. — Bekanntlich findet man, wenn man die Beziehung der Molekularmassen zweier Körper durch rein chemische Erwägungen ermittelt, daß dieselbe gleich der Beziehung der Massen dieser Körper ist, welche im Gaszustand unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen dasselbe Volumen einnehmen. Mit andern Worten, wenn wir die Existenz der Moleküle zugeben, müssen wir auch mit *Avogrado* anerkennen, daß:

„Zwei Gase unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen in gleichem Volumen die gleiche Anzahl Moleküle enthalten".

Angenommen, N sei die Zahl Moleküle, die ein Molekülgramm bilden und die also im Gaszustand unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen das gleiche Volumen einnehmen. Man kann die Zahl N die *Avogadrosche Constante* nennen. Wenn nun diese Constante bekannt ist, so wird man die Masse irgend eines Moleküles und irgend eines Atoms kennen. Das Molekulargewicht des Wassers z. B. ist $\frac{18}{N}$, das Atomgewicht des Sauerstoffs $\frac{16}{N}$ und so fort.

Gleichzeitig mit N wäre auch die mittlere Energie der Bewegungsgeschwindigkeit der verschiedenen Moleküle bekannt, und man weiß in der Tat, daß bei einem Gas der im Volumen v von n Molekülen der mittleren Energie w entwickelte Druck p der Gleichung $pv = \frac{2}{3} nw$ entsprechen muß.

Bei einem Grammolekül ist n gleich N und pv gleich RT, wobei T die absolute Temperatur und R die Constante der vollkommenen Gase (83, 2. 106) bedeutet. Die letzte Gleichung kann dann geschrieben werden:

$$w = \frac{3R}{2N} T$$

Nun hat N für alle Körper denselben Wert, die molekulare Bewegungsgeschwindigkeit hat also für alle Gase denselben mittleren Wert αT proportional zur absoluten Temperatur. Man kann diese Universalkonstante α gleich $\frac{3R}{2N}$ *Constante der Molekularenergie* nennen.

Eine dritte Universalkonstante endlich, die durch N dargestellt wird, finden wir in der Elektrochemie.

Wenn man mit *Faraday* diejenige Elektrizitätsmenge F, die ein Grammolekül Salzsäure bei seiner Zersetzung abgibt, bezeichnet, so weiß man, daß die Abgabe eines „Faraday" von der Zersetzung irgend eines andern Grammoleküls begleitet ist, wenn

irgend ein *Ion* ein ganzes Vielfache der Ladung eines Wasserstoffions trägt. Diese Ladung stellt sich als unteilbar dar und bildet das *Elektrizitätsatom* oder *Elektron*.

Die erwähnte dritte Universalconstante wird man finden, indem man N oder α bestimmt; da nun im Ionenzustand N Atome Wasserstoff ein Faraday mitführen, erhält man (in elektrostatischen Einheiten C. G. S.):

$$N e = F = 96550 . 3 . 10^9 = 29 . 10^{13}.$$

Man findet also mittels der absoluten Massen der Moleküle und Atome gleichzeitig die drei Universalkonstanten.

3. — Diesem Resultat ist man durch die schönen Abhandlungen *Maxwells*, *Clausius'* und *Van der Waals'* schon ziemlich nahe gekommen.

Maxwell ist es zuerst gelungen, die freie mittlere Tragweite L der Moleküle eines Gases zu berechnen, wenn die Gasdichte, -Temperatur und -*Viskosität* bekannt ist.

Darnach beobachtete *Clausius*, daß diese freie mittlere Tragweite auch als Funktion der Anzahl Moleküle Cubikzentimeter, n, und ihres Durchmessers D berechnet werden kann. Seine durch *Maxwell* verbesserte Kalkulation zeigt, daß man (solange die Moleküle als kugelförmig betrachtet werden können) ungefähr erhalten muß:

$$n D^2 = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{L}$$

d. h., da ja n der Quotient von N durch das vom Grammolekül unter den angenommenen Temperatur- und Druckverhältnissen eingenommene Volumen ist, daß

$$N D^2 = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{v}{L}.$$

Da die Viskosität uns L gibt, so brauchen wir nur noch eine zweite Beziehung zwischen N und D, um diese beiden Größen zu bestimmen und damit unter Hilfe der Avogadroschen Konstante die Divisionen der Moleküle zu ermitteln.

In seinen Abandlungen hat nun *Van der Waals* diese zweite Beziehung gefunden und ist auf folgende Gleichung des Flüssigkeitszustandes gekommen:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(v - b) = RT,$$

wo der besonderen Natur der Substanz durch die beiden Parameter a und b, die aus der Erfahrung geschöpft werden müssen, Rechnung getragen ist. b bedeutet also in der *Van der Waals*schen Theorie das Vierfache des wahren Volumens der Moleküle, gemäß der Gleichung:

$$\frac{1}{6}\pi N D^3 = \frac{b}{4}$$

welche, mit der *Clausius-Maxwell*schen Gleichung verbunden, N und D, d. h. die Massen und Dimensionen der Moleküle, gibt.

Man hat diese Kalkulation mit Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt und für N einen Wert von nahezu $45 . 10^{22}$ erhalten. Ich habe dieselbe beim einatomigen Argon (dessen Molekül wahrscheinlich wirklich kugelförmig ist) unternommen und finde:

$$N = 62 . 10^{22},$$

wobei es jedoch infolge der geringen Strenge der *Clausius-Maxwell*schen und *Van der Waals*schen Gleichung schwer ist, etwaige Fehler in dieser Zahl zu schätzen. Eine Ungenauigkeit von 30 Prozent dürfte sicherlich nicht überraschen, und dieselbe Unge-

wißheit überträgt sich auf die Werte für die Konstanten e und α, die man davon ableitet, sowie auf die Molekular- und Atommassen. Der Molekulardurchmesser dürfte beim Argon $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ sein, und bei den diversen Gasen wird er zwischen ein millionstel und ein zehnmillionstel Millimeter liegen.

Wenn man diese Resultate zuhilfe nimmt, so wird die Molekulartheorie der *Brown*schen Bewegung quantitativ verifizierbar. Das wollen wir in folgendem zeigen.

4. — Wir haben gesehen, daß bei gleicher Temperatur die molekulare Energie denselben mittleren Wert hat für alle Gase. Dieses Ergebnis ist ein besonderer Fall eines viel allgemeineren Satzes der kinetischen Gastheorie, nach welcher bei einer gegebenen Temperatur ein gleicher, unveränderlicher Wert, sei es für die Bewegungsenergie, sei es für die Rotationsenergie, die im Durchschnitt jede Vereinigung von Molekülen in einer Flüssigkeit besitzt, gilt. Hier haben wir also das Theorem der *gleichen Energieverteilung.*

Diese Molekülvereinigung kann sich auf ein einziges Molekül reduzieren; sie kann sich aber auch zu einem im Mikroskop wahrnehmbaren Körnchen ausbilden und uns so wieder auf die *Brown*sche Bewegung führen. Wir beschränken uns aber nicht mehr darauf zu sagen, daß das beobachtete Körnchen seine Bewegung den molekularen Stößen verdankt, sondern fügen hinzu, daß seine kinetische Energie im Mittel gleich der Energie eines isolierten Moleküls ist.

Wenn es uns also gelingt, diese Körnchen-Energie von messbaren Größen ab zu berechnen, so können wir unsere Theorie beurteilen. Zwei Fälle könnten in betracht kommen: entweder wird die für N resultierende Zahl von der von *Van der Waals* dafür erhaltenen stark abweichen, in welchem Falle der Kredit der kinetischen Theorien, namentlich wenn die Zahl mit den verschiedenen Körnern wechselt, stark vermindert würde; oder aber diese Zahl ist *für alle Körnergrößen und -arten* von der vorausgesagten Größenordnung, in welchem Falle wir berechtigt sind, die Molekulartheorie dieser Bewegung als nachgewiesen zu betrachten.

Zur Prüfung dieser Annahme könnte man an folgenden sehr direkten Weg denken: Kann man, wenn man die Maße eines Körnchens gemessen hat, nicht ungefähr einen Begriff von seiner mittleren Geschwindigkeit und infolgedessen von seiner Energie durch direkte Ablesungen erhalten, indem man die Entfernung zweier Stellungen des Körnchens (d. h. die am Anfang und die am Ende der Beobachtung) durch die Dauer der Beobachtung dividiert?

Jedoch, solche Berechnungen sind *durchaus falsch.* Die Verwicklungen der Trajektorie im umgebenden Medium sind so zahlreich und schnell, daß es unmöglich ist, ihnen zu folgen. Würde man sie doch aufzuzeichnen versuchen, so erhielte man eine viel einfachere und kürzere als die wirkliche Trajektorie. Ein direktes Messen ist also ausgeschlossen, und haben wir daher den folgenden Weg eingeschlagen:

5. — Betrachten wir eine Emulsion mit identischen Körnern, die wir der Einfachheit halber als *gleichförmig* annehmen wollen. Es ist mir vorgekommen, als ob diese Körner sich in der Emulsion gemäß der Höhe verteilen müßten, wie es ein Gas unter der Wirkung der Schwere tut. Eine nähere Prüfung hat diese Idee bestätigt und hat mir durch eine Erwägung das Verdünnungsgesetz gezeigt.

Denken wir uns eine einförmige Emulsion in Gleichgewicht in einem vertikalen Zylinder mit s als geradem Querschnitt. Der Zustand des horizontalen Schnittes, der zwischen den Höhen h und $h + dh$ liegt, dürfte sich nicht verändern, wenn er zwischen

zwei für Wassermoleküle durchlässige, für die Körner aber undurchlässige Kolben gebracht wird. Beide Kolben würden durch die Stöße der Körner, die sie aufhalten, einem osmotischen Drucke unterworfen werden. Wenn die Emulsion verdünnt ist, wird sich dieser Druck in derselben Weise berechnen, wie bei einer verdünnten Lösung, so daß, wenn in der Höhe h, n Körner pro Volumeneinheit vorhanden sind, der osmotische Druck P gleich $\frac{2}{3}$ n W sein wird, wenn wir mit W die mittlere Körnchenenergie bezeichnen; in der Höhe h + dh wird der osmotische Druck $\frac{2}{3}$ (n + dn) W sein. Nun fällt aber der betrachtete Abteil von Körnchen nicht; es entsteht also Gleichgewicht zwischen der Differenz der osmotischen Drucke, die den Abteil nach oben drängt, und dem Gesamtgewicht der Körnchen vermindert um den von ihnen ausgeübten Druck, welches Gewicht den Abteil nach unten drängt. Wenn wir also das Volumen eines Körnchens mit φ, seine Dichte mit Δ und die Dichte der intergranulären Flüssigkeit mit δ bezeichnen, sehen wir, daß

$$-\frac{2}{3} s W d n = n s d h \varphi (\Delta - \delta) g.$$

Diese Gleichung ergibt durch Integration die folgende Beziehung zwischen den Konzentrationen n_0 und n an zwei Punkten, deren Höhenunterschied h ist:

$$\frac{2}{3} W \log \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) g h$$

d. h. im Falle kugelförmiger Körner mit dem Radius a:

$$\frac{2}{3} W \log \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g h$$

welche Gleichung man *Verteilungsgleichung* der Emulsion nennen kann.

Wenn man die andern Größen als W, die in dieser Gleichung stehen, messen könnte, würden wir folgendes sehen: 1) ob sie bei jeder Emulsion zutrifft; 2) ob der darin gegebene Wert für W fest bleibt, wenn sich die Emulsion ändert; 3) ob dieser Wert mit der von der kinetischen Theorie bereits für die Molekularenergie bestimmten übereinstimmt.

6. — Nach einigen Versuchen habe ich Messungen an Gummigutt-Emulsionen sowie später (zusammen mit *Dabrowski*) an Mastix-Emulsionen vorgenommen. Diese beiden Stoffe ergeben, gefällt durch Wasser aus ihrer alkoholischen Lösung, vollkommen kugelförmige Körner.

Die scheinbare Dichte $(\Delta - \delta)$ dieser Körner läßt sich mit Leichtigkeit durch Schlemmung, wie sie bei unlöslichen Pulvern angewendet wird, messen (das suspendierte Harz wird durch einfaches Trocknen im Trockenschrank quantitativ bestimmt).

Es handelt sich nun noch darum, wie man eine Emulsion mit Körnern ungefähr desselben Radius herstellt. Der von mir zu diesem Zweck angewandte Prozeß läßt sich der fraktionierten Destillation einer flüssigen Mischung vergleichen. Wie bei dieser die zuerst verdampfenden Teile relativ reicher an flüchtigen Substanzen sind, so enthalten bei der Zentrifugation einer reinen Emulsion die sich zuerst absetzenden Partien relativ mehr grobe Körner, und man wird einsehen, daß eine fraktionierte Zentrifugation die Separierung der Körner nach ihrer Größe gestattet.

Wenn man dann die gleichförmige Emulsion erhalten hat, so kommt es darauf an, sie in geeigneter Weise für die Beobachtung vorzubereiten. Man kann die Beob-

achtung z. B. nicht, wie man denken könnte, an einer Höhe von einigen Zentimetern vornehmen, sondern nur an einer flachen, mikroskopischen Schicht. Auf eine flache Schale von 0,1 mm Höhe (Zeisssche Schale zur Blutkörperchenzählung) bringt man einen Tropfen Emulsion und drückt ihn mit einem Objekt-Gläschen breit, das die Schale schließt und dessen Ränder man zur Vermeidung der Verdampfung mit Paraffin abdichtet.

Die Präparation wird dann auf genau horizontal gestellte Plättchen eines guten Mikroskopes gebracht. Das Objektiv von sehr starker Vergrößerung hat eine geringe Feldtiefe, und man sieht einen Augenblick nur Körner in einer sehr feinen, horizontalen Schicht, deren Dicke von der Ordnung des Mikrons ist. Wenn man das Mikroskop hebt oder senkt, sieht man die Körner einer anderen Schicht.

Die Entfernung dieser beiden Schichten, die dann die Höhe h der Verteilungsgleichung wird, ergibt sich aus der Multiplikation der Verschiebung h', wie von der Mikroskopschraube abzulesen, mit dem relativen Index der Substanzen, die das Objektglas separiert.

Nun handelt es sich darum, die Beziehung $\frac{n_0}{n}$ der Konzentration der Körner in zwei verschiedenen Niveaux zu bestimmen. Wenn man aber in einem Felde einige Hunderte von Körnern nach allen Richtungen hinter andern verschwinden und wiederkommen sieht, so gesteht man sich, daß eine selbst grobe Schätzung der Anzahl der Körner in einem bestimmten Augenblicke unmöglich ist.

Der einfachste Ausweg scheint dann die Photographie zu sein und diesen habe ich auch angewendet, um von jeder Schicht Momentbilder zu erhalten. Bei geringerem Durchmesser als 0,5 μ konnte ich jedoch keine guten Bilder mehr erlangen und mußte mir mit folgendem Kunstgriff helfen:

Ich brachte in die Focalebene des Okulars ein von einer sehr kleinöhrigen Nadel durchstochenes Rundteil, wodurch das Feld außerordentlich reduziert wurde, und das Auge konnte in einem gegebenen Moment mit einem Blick die genaue wahrgenommene Körnerzahl fassen. Zu diesem Zwecke genügte es, daß dieselbe unter fünf oder sechs war.

Wenn man auf diese Weise in regelmäßigen Zeitabständen, z. B. von fünfzehn zu fünfzehn Sekunden, arbeitet, notiert man eine Reihe Zahlen, deren mittlerer Wert immer mehr und mehr einer Grenze näher kommt, die die mittlere Frequenz der Körner im studierten Niveau bestimmt.

Um die Verteilungsgleichung zu prüfen, brauchen wir schließlich nichts mehr als eine Methode, den Radius der Körner zu messen, und das läßt sich auf verschiedene Weisen (die Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate hat mir zufällig sogar gestattet, das Stokessche Gesetz bis auf die Schwelle der ultramikroskopischen Größen auszudehnen). Die einfachste dieser Methoden besteht darin, daß man in einem bekannten Volumen *titrierter* Emulsion die Körner zählt, was die Masse eines Körnchens und infolgedessen, da man ja seine Dichte kennt, seinen Radius ergibt. Hierbei habe ich mir die zufällig beobachtete Tatsache zunutze gemacht, daß die Gummigutt-Körnchen in einer sehr schwach sauren Substanz am Glase kleben. Bei merklicher Distanz der Wände wird die *Brown*'sche Bewegung nicht modifiziert, sobald aber die Unregelmäßigkeit dieser Bewegung ein Körnchen in Kontakt mit der Wand bringt, so beruhigt sich dasselbe. Die Emulsion wird auf diese Weise progressiv ärmer an suspendierten Teilchen, und nach einigen Stunden sind alle in ihr enthaltenen Körnchen im Ruhezustand. Man kann alsdann alle aus einem Cylinder mit beliebiger Basis herauskommenden Körnchen in Ruhe zählen.

Kurzum, wir sind in der Lage, alle zur Prüfung der Verteilungsgleichung erforderlichen Messungen vorzunehmen.

7. — Stellen wir nun fest, wie sich die Körner in einer gleichförmigen Emulsion verteilen.

Am Anfang, d. h. nach der Störung des Ganzen, die mit der Bereitstellung für die Beobachtung verbunden ist, sieht man deutlich etwa gleich viele Körner in allen Niveaux; nach einigen Minuten aber werden die unteren Schichtenkörner reicher und die Zunahme setzt sich bis zu einer gewissen Grenze fort, die bei meinen Emulsionen in einigen Stunden erreicht wurde; ich fand es durch die Beobachtung heraus, daß die Verteilung nach drei Stunden dieselbe war wie nach 15 Tagen. Man kann alsdann leicht sehen, ob diese Verteilung exponentiell ist.

Beispielsweise habe ich bei den Gummigutt-Körnern mit 0,212 μ Radius und 0,2067 scheinbarer Dichte in 4 horizontalen Schichten, die ich, von der Basis der Schale aus gemessen, in die Niveaux

5 μ	35 μ	65 μ	95 μ

brachte, die Konzentrationen

100	47	22,6	12

gefunden, welche man den Zahlen

100	46	23	11,1

gleichsetzen kann, welche eine exponentielle Abnahme aufweisen. Diese Zählung ist an ca. 13000 Körnern vorgenommen worden.

Die Verteilung der Körner hat also dieselbe Form wie die eines im Gleichgewicht befindlichen schweren Gases.

Dasselbe Gesetz habe ich auch bei Gummigutt-Körnern von verschiedenen Größen bestätigt gefunden, und ist nur der Konzentrationsfall mehr oder weniger schnell. Auf die freundliche Anregung des Herrn *Dabrowski* und mit seiner Hilfe habe ich alsdann die Messungen noch einmal an Mastixkörnchen vorgenommen, deren scheinbare Dichte 0,063 weniger als ein Drittel der der Gummigutt-Körnchen ist, was in den Faktoren, die die Verteilung bestimmen, eine große Änderung hervorruft. Jedoch das Exponential-Gesetz ist auch hier bestätigt worden.

Die nachstehende Figur gibt die photographisch aufgenommenen Bilder gleichweit entfernter Schnitte wieder, die einen in einer Gummigutt-Emulsion, die andern in einer Mastix-Emulsion; die progressive Verdünnung ist leicht zu sehen. Auffallend wird diese Verdünnung, wenn man die Augen fest auf das Präparat gerichtet hält und das Mikroskop mittels seiner Mikrometerschraube schnell hebt. Man sieht dann, wie die Körner schnell weniger werden.

Wenn das Exponentialgesetz einmal als zutreffend erwiesen ist, so gibt die Gleichung für jede Emulsion einen bestimmten Wert für die Granularenergie W, und wenn anderseits unsere Theorie genau ist, so muß dieser Wert von der Emulsion unabhängig und gleich der mittleren Molekularenergie w sein. Oder, was auf dasselbe hinausläuft, der Ausdruck $\frac{3RT}{2W}$ muß konstant und von der von *Van der Waals* für N erhaltenen Zahl wenig verschieden sein.

In sechs Experimentserien, vorgenommen mit Gummigutt- und Mastixkörnchen, deren Masse ich von 1 bis 40 variierte, habe ich diese Verhältnisse bestätigt gefunden; die für N erhaltenen Werte schwankten unregelmäßig zwischen $65{,}10^{22}$ und $75{,}10^{22}$. Die mittlere Ungenauigkeit bei der *Van der Waals*schen Zahl erreicht nicht 15 Prozent.

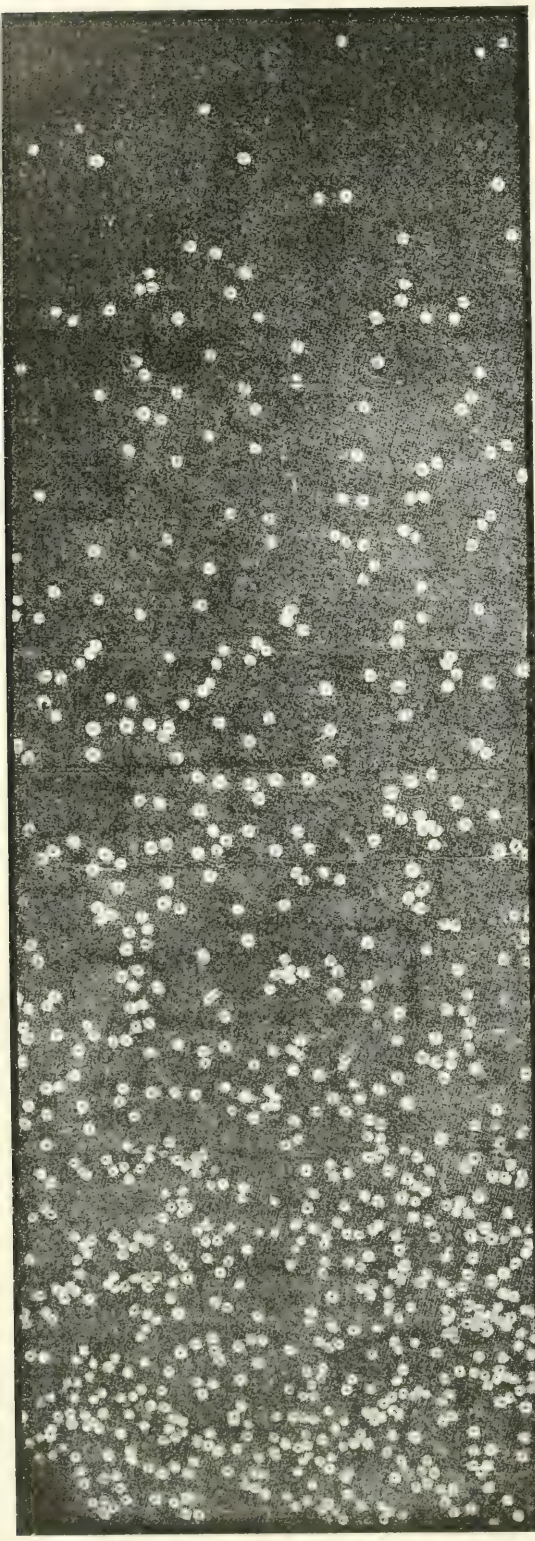


Fig. 1.

Gleichgewichtsverteilung von Gummiguttkörnchen (0,6 μ Durchmesser; 4 Niveaux von 10 zu 10 μ genommen).

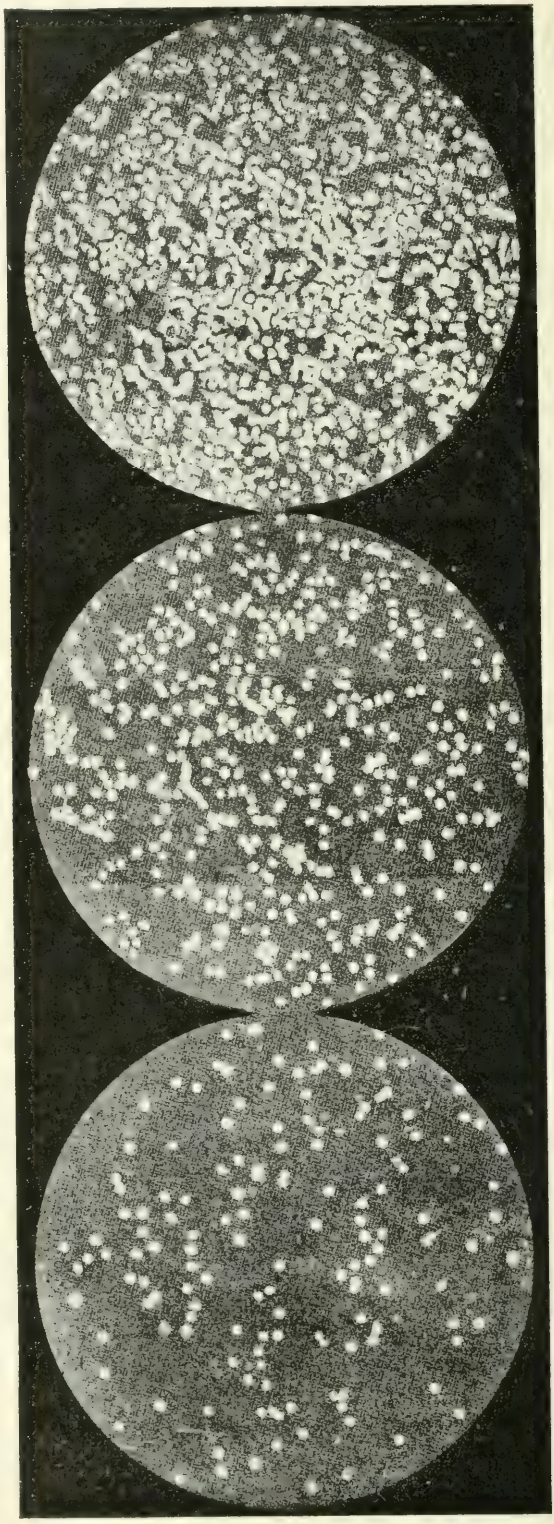


Fig. 2.

Gleichgewichtsverteilung einer Mastixemulsion (1 μ Durchmesser; 3 Niveaux von 12 zu 12 μ genommen).

Ich glaube nicht, daß diese Übereinstimmung noch Zweifel über den Ursprung der *Brown*schen Bewegung läßt. Um zu verstehen, worin sie auffallend ist, muß man bedenken, daß man vor dem Experiment sicherlich nicht zu behaupten gewagt hätte, daß der Fall der Konzentration bei der geringen Höhe von einigen Mikronen nicht zu vernachlässigen sei, und daß man sich kaum die Behauptung erkühnt hätte, daß die Körner sich nicht in unmittelbarer Nähe des tiefsten Punktes der Schale ansammeln würden. Die erste Eventualität führte zu einem Wert von Null und die zweite zu einem solchen von Unendlich für N. *Daß man bei jeder Emulsion in dem immensen Intervall, welches für N a priori möglich erscheint, gerade auf einen der vorausgesehenen Zahl so naheliegenden Wert stößt, ist wohl kaum als Zufall zu betrachten.*

Die größten von den bei den obigen Messungen angewandten Körnern sind schon mit einer starken Lupe in der Sonne wahrnehmbar und wirken wie die Moleküle eines vollkommenen Gases, dessen Grammolekül Zweihunderttausend Tonnen wiegt.

8. — Aber wir haben in der Verteilungsgleichung selbst, sobald man sie einmal als gültig betrachtet, mehr zur Bestimmung der Konstante N, *ein Mittel unbeschränkter Genauigkeit.* Das Präparat einer gleichförmigen Emulsion und die Bestimmung der andern Größen als N, die in der Gleichung stehen, können bis zu beliebig hoher Vollkommenheit getrieben werden; es ist nur eine Geduld- und Zeitfrage. Ich habe eine Reihe sorgfältiger Messungen mit Körnern vom Radius 0,212 μ, den ich soeben erwähnt, gemacht und für die *Avogadrosche Konstante* den Wert:

$$N = 79{,}5 \cdot 10^{-22}$$

erhalten.

Alle andern molekularen Größen folgen dann. Die Molekularenergie-Konstante ist

$$\alpha = \frac{3R}{2N} = 1{,}77 \cdot 10^{-16}$$

die Ladung des Elektrons (in elektrostatischen Einheiten C. G. S.)

$$e = \frac{F}{N} = 4{,}1 \cdot 10^{-10},$$

die molekulare Masse des Sauerstoffs:

$$O_2 = \frac{32}{N} = 45{,}4 \cdot 10^{-24}$$

die Atommasse des Wasserstoffs immer mit derselben Genauigkeit:

$$h = \frac{1{,}008}{N} = 1{,}43 \cdot 10^{-24}$$

und so fort. Das kathodische Korpuskel endlich ist:

$$c = \frac{h}{1775} = 0{,}80 \cdot 10^{-7}.$$

Was die molekularen Durchmesser betrifft, so können wir diese alsdann aus der *Clausius-Maxwell*schen Gleichung berechnen. Auf diese Weise fanden wir für Helium $1{,}7 \cdot 10^{-8}$, für Argon $2{,}7 \cdot 10^{-8}$, für Wasserstoff $2{,}0 \cdot 10^{-8}$, für Sauerstoff $2{,}6 \cdot 10^{-8}$, für Chlor $4{,}0 \cdot 10^{-8}$ u. s. w. Doch, wie wir gesehen, diese Rechnung hat, ausgenommen vielleicht bei den einatomigen Molekülen, nicht dieselbe Genauigkeit, wie sie bei den Massen möglich war.

9. — Die vorberichteten Experimente gestatteten, wie wir gesehen haben, die Feststellung der Ursache der *Brown*schen Bewegung, *das Wiegen der Atome*, und die Bestimmung der diversen molekularen Größen. Es war jedoch auch ein anderer experimenteller — allerdings weniger anschaulicher — Weg möglich, nämlich der von *Einstein* in seinen sehr schönen theoretischen Arbeiten vorgeschlagene.

Ohne sich weiter von der unendlich komplizierten Bahn, die jedes Körnchen in einer gegebenen Zeit beschreibt, verwirren zu lassen, betrachtet *Einstein* einfach die Verschiebung des Körnchens in dieser Zeit, d. h. den geradlinigen Abschnitt, der den Anfangs- mit dem Endpunkt verbindet.

Er zeigt alsdann, daß aus den Molekularhypothesen und der Gleichteilung der Energie diese Gleichung folgt:

$$\xi^2 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi a \xi}$$

wobei ξ das mittlere Quadrat der Projektion der in der Zeit τ von einem Körnchen mit dem Radius a in einer Flüssigkeit der Viskosität ξ erlittenen Verschiebung auf die Achse 0x bezeichnet.

Anderseits müssen die Körner sich unter der Wirkung der molekularen Stöße sowohl drehen als verschieben, und es gelingt *Einstein*, immer auf grund der kinetischen Theorie, zu zeigen, daß das mittlere Quadrat w^2 der Rotationen der Zeit τ um eine beliebige Achse der Gleichung:

$$\omega^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi \xi a^3}$$

genügen muß.

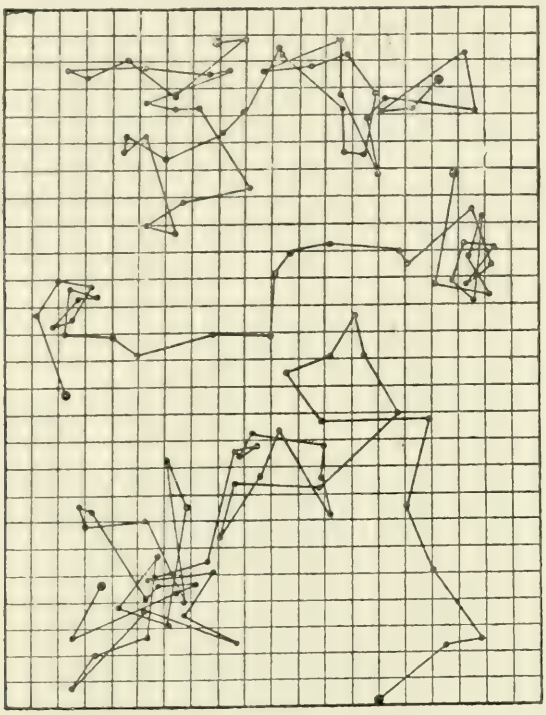
Kann man diese Gleichungen der Prüfung durch das Experiment unterwerfen, so hat man zwei neue, verschiedene Mittel, die Hypothesen, auf die sie sich gründen, zu verifizieren und die molekularen Größen zu bestimmen.

10. — Die Diskussion der vorausgehenden Arbeiten machte die erste von diesen beiden Gleichungen mehr als zweifelhaft, und was die zweite anbelangt, so hatte man nie versucht, die Rotationen zu messen. Da ich jedoch Körner von bekanntem Radius hatte, beschloß ich, eine genaue Prüfung zu versuchen.

Zunächst beschäftigte ich mich mit den Fortbewegungen, und Herr *Chadesaigues* erklärte sich bereit, die Feststellungen bezüglich der Gummigutt-Körnchen vom Radius 0,212 μ zu übernehmen. Auf der andern Seite machte ich mit Hilfe von Herrn *Dabrowskis* analoge Feststellungen über die Mastixkörnchen vom Radius 0,52 μ.

Die von einem Auerbrenner ausgehenden Lichtstrahlen wurden durch eine mit Wasser gefüllte Schale filtriert. Das Präparat wurde in Wasser getränkt und man beobachtete bei der Immersion sorgfältig die Temperatur. Einer der Beobachter machte an der Lichtkammer nach den Angaben des andern die Feststellungen z. B. von 30 zu 30 Sekunden. Die Prüfung von etwa 3000 Verschiebungen hat unwiderlegbar gezeigt, daß die *Einstein*sche Formel streng genau ist, indem sie für N den Wert $71{,}5 \cdot 10^{-22}$ gibt, der dem von mir auf so verschiedene Weise erhaltenen von $70{,}5 \cdot 10^{-22}$ fast gleich ist. (Meine Methode bestand nicht in der Untersuchung der Bewegung, sondern der Verteilung der Körnchen.) Die Mitte, $71{,}10^{-22}$, dürfte also der Wahrheit am nächsten kommen.

Der Triumph der kinetischen Theorie, indem sie auf verschiedenen Wegen dieselbe Zahl ergibt, ist offenbar.



11. — In der vorstehenden Figur sieht man, so vergrößert, daß 16 Teilfelder 50 Mikronen darstellen, drei Zeichnungen erhalten durch Notierung der Abschnitte, die die nacheinander folgenden Stellungen eines Mastixkörnchens vom Radius 0,52 μ, aufgezeichnet von 30 zu 30 Sekunden, mit einander verbinden. Das mittlere Quadrat der Projektion auf eine Achse solcher Abschnitte verifiziert die *Einstein*sche Formel.

Diese Zeichnungen geben nur eine sehr schwache Idee von der reichlichen Verschlingung der wirklichen Trajektorie. Wenn man z. B. Aufzeichnungen von Sekunde zu Sekunde machte, so würde jedes einzelne von diesen geradlinigen Abschnitten durch einen polygonalen Umriss mit dreißig Seiten, der relativ genau so kompliziert wäre wie die hier gegebene Zeichnung, dargestellt und so weiter.

Die so beobachteten Bewegungen sind das treue Abbild der Molekularbewegungen, *oder besser es sind schon selbst Molekularbewegungen* aus demselben Grunde wie das Infra-Rot schon Licht ist.

12. — Um die Verhältnisse zu variieren, habe ich auch viel größere als die bisher benutzten Körner, deren Durchmesser nur zwischen $^1/_4$ und 1 Mikron schwankte, hergestellt. Zu diesem Zwecke habe ich durch einen dünnhalsigen Trichter langsam Wasser unter eine alkoholige Mastixlösung zufließen lassen. Die Körner, die sich alsdann in der Durchgangszone bilden, haben gewöhnlich einen Durchmesser von etwa 12 Mikron, der sich direkt an der Lichtkammer messen läßt; sie sind also ungefähr 100 000 Mal größer als die kleinsten der vorher benutzten. Damit dieses Gewicht sie nicht beständig in unmittelbarer Nähe der Basis hielt, habe ich sie in einer 27 prozentigen Harnstofflösung, die fast dieselbe Dichte hat und deren Dichte das 1,28 fache der des reinen Wassers ist, beobachtet. Ich habe so festgestellt, daß die *Einstein*sche Formel noch gültig ist, *was für die Energiegleichteilung eine sehr ausgedehnte Verifikation bedeutet.*

13. — Weiter aber habe ich infolge der Größe der Körner und da manche von ihnen glücklicherweise kleine Fehler hatten, die als Kennzeichen dienten, *ihre Rotation feststellen und messen können.*

Zu diesem Zwecke notierte ich in gleichen Zeitabständen die Stellung gewisser Fehler, was dann in Ruhe gestattete, in jedem dieser Augenblicke die Stellung der Kugel festzulegen und ihre Rotation von einem Zeitpunkt zum andern approximativ zu berechnen. Die Zahlenrechnungen, die bei etwa 200 Winkelmessungen vorgenommen an Kugeln von 13 μ Durchmesser, angewendet wurden, haben wir für N unter Benutzung der *Einstein*schen Formel den Wert $65 \cdot 10^{-22}$ gegeben, und dürfte der wahrscheinliche Wert etwa $70{,}5 \cdot 10^{-22}$ sein. Mit andern Worten, wenn man von diesem letzteren Wert von N ausgeht, kann man für $\sqrt{w^2}$ per Minute den Wert von 14^0 voraussehen, während man experimentell $14{,}5^0$ findet.

Die Übereinstimmung, die so genau ist als es die Approximation der Messungen und Berechnungen irgend erlauben kann, ist um so auffälliger, als man sogar die Größenordnung des Phänomens a priori ignorierte.

Die kinetische Molekulartheorie der Brownschen Bewegung läßt sich also streng und genau verifizieren, sei es durch Studium der Körnchenverteilung, sei es durch Erforschung ihrer Bewegung, und sie führt genau auf den Wert der Avogadroschen Konstante, ungeachtet der Struktur der Materie.

14. Unabhängig von der kinetischen Theorie und der *Brown*schen Bewegung gestatten uns verschiedene Mittel die Vorstellung der molekularen Größen. Ich will wenigstens an diejenigen erinnern, die gegenwärtig einige Genauigkeit erreicht haben.

Zunächst ist da die berühmte Bestimmung von *J. J. Thomson* und seiner Nachfolger über die Ladung eines Gasions zu nennen. Die Anwendung dieser Methode auf unser Problem führt zu einem Wert für N, der zwischen $40 \cdot 10^{22}$ und $90 \cdot 10^{-22}$ liegt.

Das ist in derselben Größenordnung, aber in einer dem genauen Experiment leichter zugänglichen Weise, die Bestimmung der von einem ultramikroskopischen Teilchen in einem ionisierten Gas aufgenommenen Ladung, einer Ladung, für die *Ehrenhaft* und *Broglie* unabhängig von einander Werte gefunden haben, welche N als etwa $65 \cdot 10^{-22}$ ergeben.

Endlich haben *Rutherford* und *Geiger* in ihren schönen Experimenten durch direkte Zählung die Zahl positiver Projektile festgestellt, (α-Strahlen), die 1 Gramm Radium per Sekunde ausstrahlt. Die Kenntnis dieser Zahl gestattet mindestens drei verschiedene Bestimmungen der Konstante N. Die eine ergibt sich aus der ebenfalls *Rutherford* zu verdankenden Messung der gesamten positiven Ladung, die 1 Gramm Radium ausstrahlt, und hat für N den Wert $62 \cdot 10^{22}$ ergeben; die zweite folgt aus der Kenntnis der mittleren Lebensdauer des Radiums, wobei angenommen wird, daß jedes zerfallende Radiumatom einen α-Strahl aussendet; diese Methode hat nach den *Boltwood*'schen Messungen für N $70{,}6 \cdot 10^{22}$ ergeben.

Die dritte Bestimmungsart resultiert aus der Kenntnis des von einer bekannten Radiummasse ausgestrahlten Heliums (wobei jedes Heliumatom einem α-Strahl entspricht) und ergibt nach den *Dewar*'schen Messungen und den *Moulin*'schen Berechnungen

$$N = 71 \cdot 10^{-22}.$$

Die außerordentliche Übereinstimmung dieser Zahlen mit den von mir aus dem Studium der *Brown*schen Bewegung erhaltenen, das genaue Zusammenlaufen so grundverschiedener Wege, die gleichzeitig von verschiedenen Forschern verfolgt worden sind,

muß zweifellos als sehr auffallend betrachtet werden, umsomehr als die verschiedenen Forscher untereinander ihre Resultate nicht kannten. Wenn man ferner andere klassische Beweisgründe in Rechnung zieht, die ich hier nicht anzuführen brauche, so ist es klar, daß man der *Realität der Moleküle* als Grundprinzip der Atomistik denselben Glauben schenken kann wie z. B. dem Prinzip der Erhaltung der Energie oder dem Carnotschen Theorem.

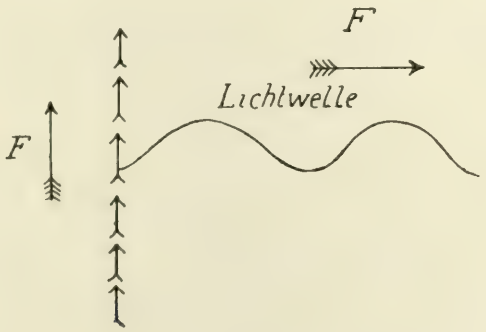
Eingegangen im Februar 1910.

BEITRÄGE ZUM STUDIUM DER ELEKTROLYTISCHEN LEITFÄHIGKEIT DER FLUORESZIERENDEN LÖSUNGEN.

Von *A. Rassenfosse.*

In seiner Einführung in dieses Thema erinnert Prof. *De Heen* daran, *daß die Übertragung der Energie im Raume der Zustandsänderung der Bewegung zweier substantieller Elemente in bezug auf einander zuzuschreiben sei.*

Darnach würde jede Veränderung der gyrostatischen Bewegung an einem Orte des Raumes eine longitudinale Vibration in der Richtung der Achse des Gyrostaten, d. h. in der Richtung F (Fig. 1), und eine transversale Vibration, die sich von einem Gyrostaten zum andern gewöhnlich in der Achse desselben, in F^1, fortpflanzt, mit sich bringen.



Das ist die Schwingungsbewegung, die die sogen. elektrische Energie longitudinal transmittiert, und die Leitfähigkeit ist hiernach eine Funktion der Intensität dieser Bewegung. *De Heen* hat dieses Transmissionsphänomen (nicht „phénomène de transport") der elektrischen Energie mit dem Namen *„elektrostatische Induktion"* bezeichnet.

Die Leitfähigkeit der Körper konnte also durch die Anwendung einer Lichtwelle, die beim Auftreffen auf die Ionenkette eine longitudinale Vibration erzeugen würde, verändert werden.

Dabei sind drei Fälle zu beachten:

1) *Alle opaken Körper.*

In diesem Fall wird die Lichtwelle sofort amortiert; die Leitfähigkeit ändert sich nicht.

2) *Die Metalle und die fluoreszierenden Lösungen.*

Die Lichtwelle wird nach einer relativ kurzen Zeit amortiert; man beobachtet Resonnanz.

3) *Die phosphoreszierenden Körper.*

Die Lichtwelle wird erst nach längerer Zeit amortiert.

Für den Fall 2) hat sich *P. de Heen* besonders interessiert und es sind von *Bronislawski* [1]) Versuche mit den Metallen (Gold, Selenium) angestellt worden. In der hier berichteten Arbeit haben wir uns mit den fluoreszierenden Lösungen beschäftigt.

Wir gehen von folgendem Prinzipe aus:

Die Leitfähigkeit muß eine Funktion der Energie, die die Resonnanz bestimmt und bei den dichroitischen Substanzen das leichtest absorbierbare Lichtband bildet, sein.

Wir haben uns festzustellen bemüht, ob es zwischen den absorbierten Wellenlängen und den Variationen der Leitfähigkeit eine Übereinstimmung gibt.

I.

Man muß aus unsern Versuchen schließen, daß sich die Leitfähigkeit unter dem Einfluß dieses Lichtes mehr als bei einfachem Licht und fast ebenso stark als bei weißem Licht verändert.

Das ist die Schlußfolgerung dieser Theorie, die wir versucht haben, mit Hilfe der Lösung eines fluoreszierenden Körpers zu verifizieren. Diesen Körper, dessen *Absorptionsspektrum* bekannt war, unterwarfen wir der Wirkung verschiedener Arten *einfachen Lichts* und maßen dann durch eine sehr feine Methode seine *Leitfähigkeit.*

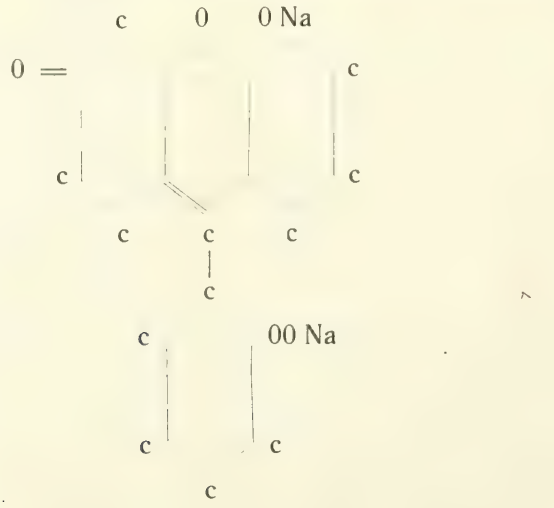
II.

Das Studium wurde gemacht mit

1) Fluoreszeïn,

2) Eosin.

1) Die Formel des *Fluoreszeïns* ist $C_{20} H_{20} O_5 Na_2$. Damit man seine Beziehung zum Eosin leicht darlegen kann, muß man die Strukturformel betrachten:



[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (Classe des sciences) No. 8, pp. 708—738 (1908).

Es ist ein amorphes Pulver von rötlichbrauner Farbe mit Regenbogenreflexen; im Wasser ist es leicht löslich.

Die mäßig verdünnte Lösung ist *im durchfallenden Lichte* rot und *im reflektierten Lichte* grün.

Bei sehr starken Konzentrationen wird die Lösung opak und zeigt keine Fluoreszenzerscheinung mehr.

Die Absorptionsspektren dieser Lösungen in Konzentrationsgraden von 0,5 % bis 15 % sind sorgfältig mit dem Spektroscop untersucht worden, und haben wir die Absorption des *Grün* festgestellt, das im Spektrum durch ein schwarzes Band von je nach der Konzentration schwankender Breite ersetzt ist. Von 2,5 % ab (Diagr. I) wird das Grün vollständig absorbiert.

2) Die Formel des *Eosins* ist: $C_{20} H_6 Br_4 O_5 Na_2$

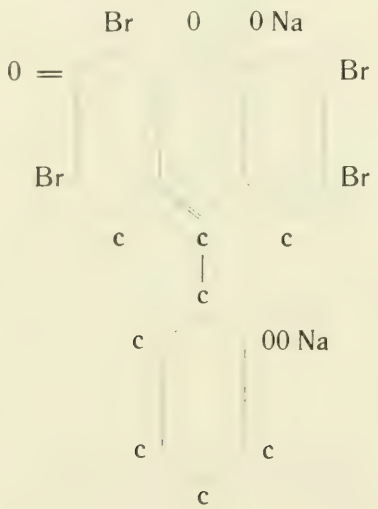


Diagramm I.

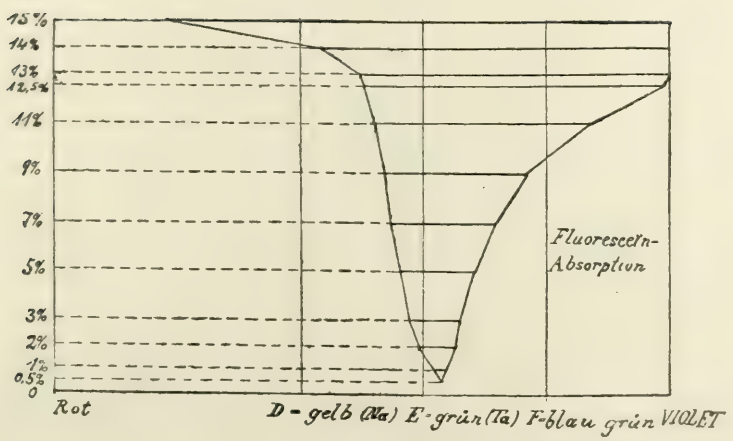
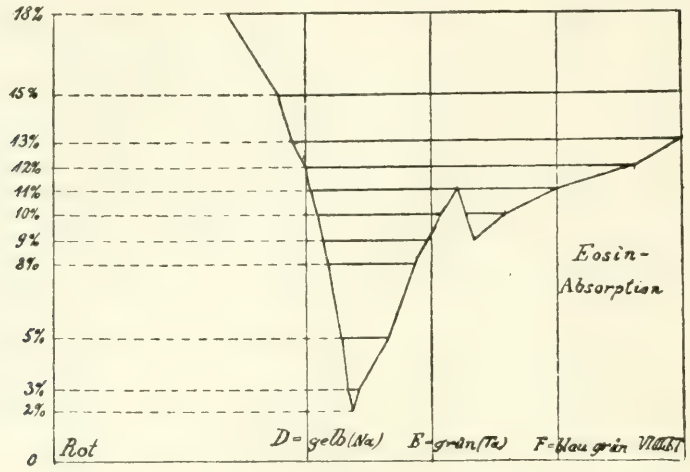


Diagramm II.

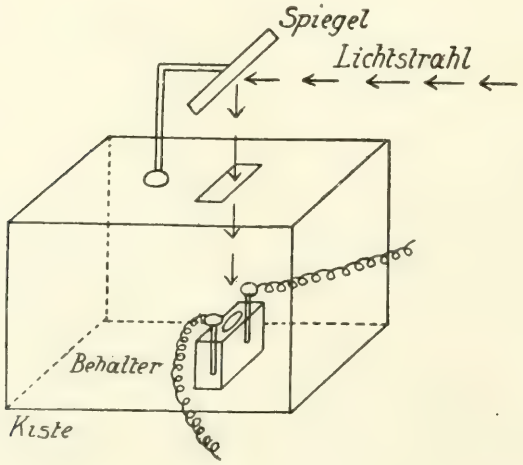


Eosin ist ebenfalls ein amorphes Pulver von lebhaft roter Farbe. Seine mäßig verdünnte Lösung ist im durchfallenden Licht rot und im reflektierten Licht gelb mit einem Stich ins Grüne. Alkohol erhöht seine Löslichkeit.

Die spektroskopische Analyse ist an 2- bis 1 %igen Lösungen vorgenommen worden.

Es wurde die Absorption des Braun, sodann des bräunlichen Grüns, wie Diagramm II darstellt, wahrgenommen.

III. *Beschreibung des Apparates.*

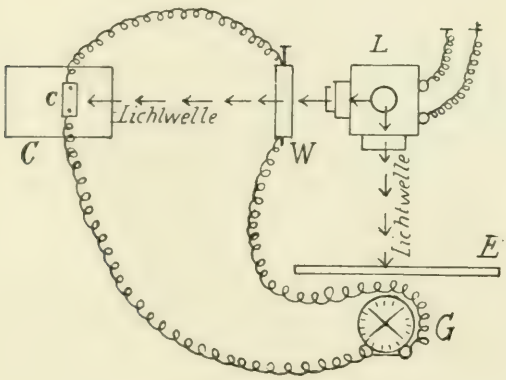


In eine hermetisch dichte Holzkiste (Fig. 2) wird der gläserne, parallelipipedische Behälter mit der zu prüfenden Lösung gestellt. Der Behälter ist umgeben von einer Ebenholz-Platte, in die man eine Oeffnung gebohrt hat und die als Unterstützung für

die die zwei Elektroden (zwei gleiche Platinblättchen von 2,5 × 1) haltenden Klemmschrauben dient. Auf dem Kasten befindet sich ein Spiegel, 45° geneigt, um dem von einer Bogenlampe ausgesandten Lichtstrahl die Beleuchtung der Lösung in einem beliebigen Augenblick zu gestatten.

Die Bogenlampe ist mit einem Alaunbehälter zur Absorption der Wärmestrahlen versehen, sowie mit einer Vorrichtung, um farbige Gläser, die zur Erlangung der verschiedenen einfachen Lichtstrahlen erforderlich sind, einstellen zu können.

Die beiden Elektroden des Lösungsbehälters sind in entsprechender Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer und einem *Weber*schen Apparat (Fig. 3).



G = Galvanometer
E = Schirm
L = Bogenlampe
W = Weberscher Apparat
C = geschlossene Kiste
c = Lösungsbehälter.

Die *Weber*sche Methode besteht in der Erzeugung der induzierten Ströme durch die Schwingungen eines Metallrahmens um die horizontale Komponente des Erdmagnetismus. Es wird also eine Spule von 30 cm Durchmesser senkrecht zum magnetischen Meridian eingestellt, so daß sie um eine horizontale Achse schwingen kann.

Man läßt die Spule eine halbe Umdrehung beschreiben und induziert damit in ihr einen dem Erdmagnetismus zu verdankenden Strom.

Die halben Umdrehungen werden durch den Fall eines am Apparat angebrachten Gewichtes erzielt, und der bewegliche Rahmen trägt auf seiner Achse einen Obturator aus Aluminium, der den Lichtstrahlen der Laterne erst dann bis an das Gefäß vorzudringen gestattet, wenn die halbe Umdrehung sich vollzieht.

Das zweite Strahlenbündel der Lampe dient zur Beleuchtung des Galvanometerspiegels, indem es durch den Spalt eines schwarzen Schirmes zwischen Lampe und Galvanometer geht.

Das Lichtbild, das auf ein hölzernes Lineal mit Millimetereinteilung abgelenkt wird, erlaubt die Ablesung der Größe der Abweichungen, die der Leitfähigkeitszunahme entsprechen.

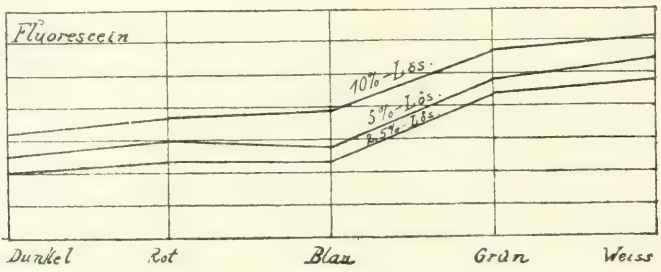
Die verschiedenen Lichtarten werden durch Zwischenschieben farbiger Gläser, deren Wirkung vorher studiert worden war, um nur die gewünschte Farbe zu geben, erhalten.

IV. *Versuche mit Fluoreszeïn.*

Nachdem der Apparat wie oben beschrieben vorbereitet war, maßen wir zuerst die relative Leitfähigkeit des *Fluoreszeïns* im *Dunkel* und im *weißen*, *roten*, *blauen* und *grünen Licht*.

Die erhaltenen Ziffern geben die Grösse des Lichtfleckens, der sich auf dem graduierten Lineal sehen läßt. Die nacheinander angewandten Lösungen waren $2^1/_2$-, 5- und 10-prozentig.

Diagramm III.



Folgendes sind die Resultate:

						Mittel
	$2^1/_2$-prozentige Lösung.					
Dunkel	20	21	19	20	20	*20*
Rot	23	25	23	22	21	*23*
Blau	25	22	23	23	21	*23*
Grün	44	41	43	47	45	*44*
Weiß	49	48	47	48	48	*48*

						Mittel
	5-prozentige Lösung.					
Dunkel	24	25	25	26	25	*25*
Rot	27	29	27	31	31	*29*
Blau	27	31	31	28	28	*28*
Grün	48	46	49	49	48	*48*
Weiß	53	53	57	52	55	*54*

						Mittel
	10-prozentige Lösung.					
Dunkel	30	34	32	32	32	*32*
Rot	39	36	35	38	37	*37*
Blau	38	39	39	40	39	*39*
Grün	58	59	57	55	56	*57*
Weiß	61	60	60	62	62	*61*

Bei einer Durchsicht dieser Tabellen können wir leicht feststellen, daß es je nach den vorliegenden Fällen große Unterschiede in der Leitfähigkeit gibt.

Am größten ist die Leitfähigkeit (bei einfachen Lichtarten), wenn die Lösung von den *grünen Strahlen* getroffen wird, Strahlen, die das Fluoreszeïn genau absorbiert. Das verifiziert die Erwartungen.

Des Interesses halber haben wir dann die Konzentration bis zur Opakität getrieben und dabei die folgenden Resultate erhalten:

Opake Lösung.

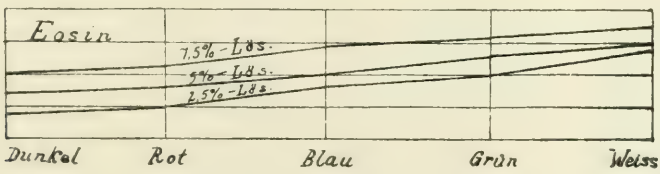
						Mittel
Dunkel	61	65	64	63	67	*64*
Rot	67	64	65	63	66	*65*
Blau	64	67	63	65	66	*65*
Grün	64	67	68	65	66	*66*
Weiß	69	66	68	70	67	*68*

Wir sehen hieraus, daß das *Verschwinden der Fluoreszenz* eine *Änderung in den erhaltenen Resultaten* herbeiführt, und ein Vergleich mit den umstehenden Tabellen zeigt sofort, daß das Phänomen sein Aussehen geändert hat.

V. *Versuche mit Eosin.*

Hier haben wir $2^1/_2$-, 5- und $7^1/_2$-prozentige Lösungen untersucht, für die sich das nachstehende Diagramm zeichnen läßt.

Diagramm IV.



Folgendes sind die Resultate in Zahlen:

$2^1/_2$-prozentige Lösung.

						Mittel
Dunkel	59	58	57	58	58	*58*
Rot	64	61	60	56	59	*60*
Grün	67	64	66	65	63	*65*
Gelb	73	70	71	67	69	*70*
Weiß	75	76	77	80	77	*77*

5-prozentige Lösung.

						Mittel
Dunkel	63	62	66	65	64	*64*
Rot	65	68	67	64	66	*66*
Grün	67	68	70	72	73	*70*
Gelb	76	75	74	76	74	*75*
Weiß	79	78	80	77	81	*79*

	$7^1/_2$-prozentige Lösung.					Mittel
Dunkel	69	71	68	70	72	*70*
Rot	72	70	72	72	74	*72*
Grün	76	78	80	77	79	*78*
Gelb	80	81	80	83	81	*81*
Weiß	83	86	87	84	85	*85*

Wie beim Fluoreszeïn finden wir, daß das *Maximum der Leitfähigkeit* der *gelben* Farbe, d. h. der im Spektrum absorbierten Farbe, entspricht.

VI. *Prüfung der Resultate.*

I. Zur Prüfung der obigen Resultate haben wir sodann dieselben Operationen mit einer farblosen 10-prozentigen Chlorkaliumlösung vorgenommen und erhielten folgende Ergebnisse:

						Mittel
Dunkel	20	23	18	21	22	*21*
Rot	24	21	23	20	22	*23*
Grün	23	21	24	24	23	*23*
Weiß	21	20	26	23	24	*22*

Diese Ziffern zeigen, daß bei den verschiedenen Lichtarten in der Leitfähigkeit *keine Variation* stattgefunden hat. Desgleichen gibt das Chlorkalium im Spektroskop kein Absorptionsband.

II. Wir haben uns auch vorsichtshalber versichert, daß Wärmestrahlen, die etwa zu dem Lösungsbehälter gelangt wären, die Leitfähigkeit nicht beeinflussen konnten. Zu diesem Zwecke haben wir mit Hilfe unseres Apparates die Leitfähigkeit der 10-prozentigen Chlorkaliumlösung, nachdem dieselbe eine gewisse Zeitlang den Strahlen des elektrischen Bogens ausgesetzt worden war, gemessen und zwar wurde die erste Messung sofort nach der Öffnung des Verschlusses und weitere von fünf zu fünf Minuten genommen.

Die Resultate sind wie folgt:

Minuten	0	5	10	15	20	25	30
Leitfähigkeit	23	19	24	28	37	40	49
	18	23	28	27	35	41	51
	19	21	24	32	33	41	50
	20	21	20	30	35	42	50
Mittel	*20*	*21*	*24*	*29*	*35*	*41*	*50*

Wir merken, daß, namentlich während der ersten Minuten, die Erhöhung der Leitfähigkeit infolge einer Temperaturerhöhung *äußerst gering ist*, und wir dürfen nicht vergessen, daß die Zeit, während welcher der Behälter den Wärmestrahlen ausgesetzt war, in unsern Versuchen *nur einige Sekunden* betrug.

VII. *Schlußfolgerungen.*

Wir können also schließen, daß das Experiment die Theorie vollkommen bestätigt und daß *die im Spektrum absorbierte Farbe* (beim Fluoreszeïn grün, beim Eosin gelb) die Erhöhung, das *Maximum der elektrolytischen Leitfähigkeit* der fluoreszierenden Lösungen bestimmt.

Physikalisches Institut der Universität Lüttich.

VERHALTEN VON BLEICHLORID AUS PECHBLENDE GEGEN PHENYLMAGNESIUMBROMID.

Von *Georg Ebert.*

Das radioaktive Blei ist neuerdings vielfach zum Gegenstande ausführlicher physikalischer Untersuchungen gemacht worden. In Übereinstimmung mit den von *Hofmann,* [1]) *Gonder* und *Wölfl* erhaltenen qualitativen Resultaten stellten *Stefan Meyer* [2]) und *Egon v. Schweidler* durch quantitative Messungen fest, daß im Radioblei ein nichtstrahlender, aber sich umwandelnder Stoff (Halbierungsdauer ca. 40 Jahre) vorhanden ist, der nach seiner Stellung in der Deszendentenreihe RaD genannt wird, aus dem sich mittelbar eine β-strahlende Substanz, RaE_2, mit der Halbierungskonstanten von 4.8 Tagen entwickelt, die dann schließlich in das nur α-Strahlen aussendende RaF mit der Halbierungsdauer von 137 Tagen übergeht.

In dieser Reihe RaD strahlenlos $\rightarrow$ RaE_1 strahlenlos $\rightarrow$ RaE_2 β-strahlend $\rightarrow$ RaFα-strahlend ist die zu den Schwermetallen gehörige Gruppe der Uranabkömmlinge enthalten, sie bildet das Ende des radioaktiven Uranzerfalles im Sinne der Hypothese von *E. Rutherford.*

Während nun dank der Arbeiten von *Marckwald,* [3]) *Hofmann,* [4]) *Stefan Meyer* [5]) und *Egon v. Schweidler* [6]) eine Abscheidung und analytische Charakteristik der Stoffe RaE_2 [7]) und RaF gelungen ist, ist das bei RaD bisher nur in geringem Maße der Fall gewesen. Zweck dieser Arbeit war es daher, eine möglichst weitgehende Isolierung von RaD zu bewirken, dessen verhältnismäßig lange Existenzdauer (HC = 40 Jahre)

---

[1]) Ann. d. Physik. [4] **15**, 615 (1904).
[2]) Wiener Sitzungsber. 114. IIa. Juli 1905, und Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **3**, 385 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4239 (1902); Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **2**, 136 (1905).
[4]) Ann. d. Physik [4] **15**, 625 (1904); **15**, 621.
[5]) Wiener Sitzungsber. 115. IIa, 63 (1906).
[6]) Wiener Sitzungsber. 115. IIa, 63 (1906); Lieben, Festschrift p. 408.
[7]) *F. Giesel,* Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 780 (1906).

eine nähere chemische Charakteristik ermöglicht. Die von *Hofmann* und *Wölfl*[1]) gefundenen Wege sind im wesentlichen folgende:

Die teilweise Krystallisation des Chlorides aus Wasser, oder besser noch aus starker Salzsäure, führt zur Anhäufung von RaD in den ersten, schwerst löslichen Teilen, während RaE und RaF in die Mutterlaugen wandern und gewöhnliches Blei in den Mittelfraktionen auftritt.

Viel schneller fördert die Destillation des radioaktiven Bleichlorides in Gegenwart von etwas Salmiak, wobei außer RaF und RaE auch RaD leichter als gewöhnliches Bleichlorid sich verflüchtigt. Entfernt man nämlich aus dem Destillat RaF und RaE durch wiederholtes Krystallisieren aus starker Salzsäure, und reinigt dann die ersten Krystalle durch Fällen aus blanker wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff, so ist das Sulfid anfangs kaum wirksam, entfaltet aber allmählich α- und β-Aktivität in viel höherem Maße als das Ausgangsmaterial.

Bei der Elektrolyse von Nitrat- und Acetatlösungen wandert RaD in geringem Grade an die Anode und wird an der Kathode dann erheblich konzentriert, wenn diese aus Quecksilber besteht.

Läßt man Zink auf das geschmolzene Radiobleichlorid längere Zeit einwirken, so häufen sich RaD, RaE und RaF, letztere beiden sehr stark in dem metallischen Regulus an, während durch ein mitgeschmolzenes Silberblech nur RaF und RaE reduziert werden.

Alle diese Methoden führen schließlich zu einem Verhältnis von RaD zu inaktivem Blei, das bis jetzt nicht so weit verschoben werden konnte, daß eine Isolierung von RaD möglich erschien.

Günstigere Bedingungen bietet nun die Überführung von Chlorblei in Bleitetraphenyl unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid.

Ausführung der Aktivitätsbestimmungen.

Zur Erkennung und Messung der Gesamt-Strahlung benützte ich ein Elektroskop, das nach *Elster* und *Geitel* von *Günther* und *Tegetmaler* in Braunschweig konstruiert war. Der zu prüfende Körper wurde einem am einen Ende mit einer Kupferplatte versehenen, am anderen Ende mit den Blättchen des Elektroskops leitend verbundenen Kupferdraht bis auf 3 cm Abstand genähert, um die Kupferplatte und das Präparat wurde bei der Messung anfänglich ein engmaschiges Kupferdrahtnetz gestellt.

Die β-Aktivität wurde ebenfalls an einem Elektroskop von obiger Firma gemessen. Die Anordnung dazu war im ganzen die gleiche, wie sie oben für die Gesamt-Strahlung beschrieben ist; nur wurde bei jeder Messung über das auf einem Eisenteller montierte Elektroskop ein zur Erde abgeleiteter Metallkasten gestellt. Eisenteller und Elektroskopgehäuse waren gleichfalls geerdet; die Substanz wurde in einem Bleischälchen zur Messung der Gesamtstrahlung unter die Kupferplatte gestellt; zur Messung der β-Strahlung wurde das die Substanz enthaltende Bleischälchen mit schwarzem Papier und darauf gelegtem und geerdetem Kupferdrahtnetz bedeckt. Die Beobachtung des Elektroskops wurde durch ein in dem Metallkasten angebrachtes Fenster ermöglicht.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2425 (1907).

Nach dem Laden des Elektroskops durch den negativen Pol einer Zambonischen Säule wurde die Zeit gemessen, während welcher das Potential von 120—30 Volt oder das eine Aluminiumblättchen von Teilstrich 10 bis Teilstrich 5 der Skala fiel. Zum Vergleich wurde das die gemessene Substanz enthaltende Schälchen durch ein leeres, dann durch ein mit Uranoxyduloxyd beschicktes Schälchen ersetzt und abermals die zur nämlichen Potentialverminderung nötige Zeitdauer festgesetzt. Hierauf wurde das Schälchen mit schwarzem Papier und Kupferdrahtnetz bedeckt und so alle Messungen wiederholt.

Die Reduktion auf Uraneinheiten geschah nach folgender Formel:

$$\text{Intensität der Subst.} = \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{d. Subst.}}} - \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{leer}}} \text{ (ohne Präp.)}$$

$$\text{Intensität von } Ur_3O_8 = \frac{e}{\text{Sek.}_{Ur_3O_8}} - \frac{e}{\text{Sek.}_{\text{leer.}}},$$

wo e die jeweilige Potentialverminderung bedeutet. Die Stärke des Präparates, bezogen auf $Ur_3O_8 = 1$ ist

$$\frac{J_{\text{Subst.}}}{J_{Ur_3O_8}} = \frac{(\text{Sek.}_{\text{leer}} - \text{Sek.}_{\text{Subst}})\ \text{Sek.}_{Ur_3O_8}}{(\text{Sek.}_{\text{leer}} - \text{Sek.}_{Ur_3O_8})\ \text{Sek.}_{\text{Subst.}}}$$

Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Die Methode der Phenylierung ist von mir früher an anderer Stelle genau beschrieben. Die Reaktion verläuft, wie dort angegeben, nach der Gleichung:

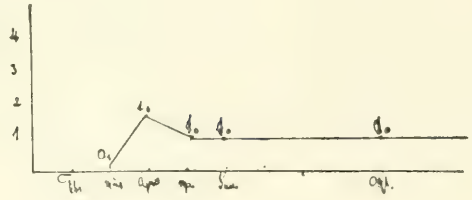
$$2PbCl_2 + 4MgBrC_6H_5 = Pb(C_6H_5)_4 + 4MgHal_2 + Pb.$$

Wie man sieht, wird das angewandte Chlorblei in 2 Teile zerlegt; ein Teil geht als Tetraphenylblei in organische Bindung, der andere Teil fällt elementar aus.

Untersucht man zunächst den in organische Bindung gehenden Teil so findet man, daß das darin enthaltene Blei im Verhältnis zum Ausgangsmaterial nur wenig wirksam ist, und auch die Aktivität des aus diesem Phenylblei durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellten Sulfates führt zum gleichen Schluß. Unmittelbar nach der Abscheidung sind die Präparaie fast inaktiv; beim Liegen nimmt die Aktivität anfangs zu, um dann wieder zu sinken. Tragen wir die Ergebnisse der Untersuchung in ein Ordinatensystem ein, so bekommen wir die Zustandskurve der Aktivität des in organischer Bindung befindlichen Bleis. Auf der Ordinate werden die Aktivitäten, ausgedrückt in Uraneinheiten abgetragen, auf der Abszisse die Zeiten, nach welchen die Messung vorgenommen wurde:

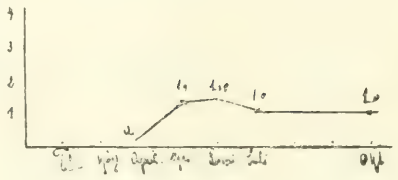
I. Reihe.

Ur = 1.



II. Reihe.

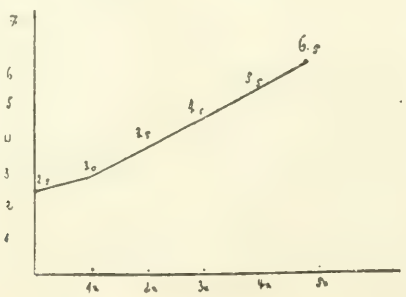
Ur = 1.



Ganz andere Resultate erhält man bei der Untersuchung des sich beim Schütteln der Benzollösung mit Wasser ausscheidenden Magnesiaschlammes, welcher also die Teile des Chlorides enthält, die sich der organischen Bindung entzogen hatten. Dieser Schlamm wurde einmal mit Salpetersäure, dann mehreremal mit Salzsäure abgedampft, hierauf zur Entfernung von RaE und RaF mit heißem Wasser ausgezogen und schießlich das aus der siedenden Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Sulfid in Chlorid übergeführt. Das so erhaltene Chlorid wurde abermals mit Magnesiumbromphenyl umgesetzt und obiges Verfahren mehrmals wiederholt. Vergleicht man das nach mehreren Umsetzungen erhaltene Chlorid mit dem Ausgangsmaterial, so findet man eine beträchtliche Steigerung von α- und β-Aktivität, und diese Aktivität nimmt beim Lagern zu ohne innerhalb der Beobachtungszeit (1 Jahr) wieder zu sinken. Nachfolgende Kurven mögen diese Beobachtungen näher illustrieren. Die Ordinate trägt die Aktivitäten, ausgedrückt in Uraneinheiten, die Abszisse die Zahl der Umsetzungen, nach welchen die Messungen ausgeführt wurden. Das Alter der Präparate, deren Aktivitäten folgendem Kurvenmaterial zu Grunde liegen, beträgt beiläufig 1 Jahr.

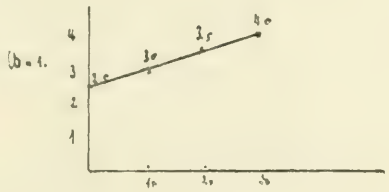
I. Reihe.

Ur = 1.



II. Reihe.

Ur = 1.



Aquivalentgewichtsbestimmung.

Von den stärksten nach der Methode der Phenylierung dargestellten Präparaten aus dem Rückstande wurden Äquivalentgewichtsbestimmungen vorgenommen. Dazu wurden die als Chloride vorhandenen Präparate zunächst 8 Stunden mit $^2/_3$ der berechneten Menge reinsten Zinks zusammengeschmolzen und dann das dabei ausgeschmolzene Metall noch flüssig von dem Chlorzink-Chlorbleigemisch getrennt. Nach dem Erkalten wurde die Oberfläche des Regulus gereinigt, genau gewogen, alsdann in einem neuen Jenaer Becherglas in Salpetersäure gelöst und diese Lösung im Platintiegel zur Trockne gebracht. Das bei 95° konstant gemachte Nitrat wurde gewogen, dann durch Glühen in Oxyd übergeführt und dieses schließlich durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Oxyd und Sulfat wurden ebenfalls konstant gewogen; zur Kontrolle wurde nebenher gewöhnliches Blei ebenso behandelt. Dabei ergab sich:

Gewöhnl. Blei.		Präparat I.		Präparat II.	
Eb	$0._{2648}$	Metall	$0._{2852}$	Metall	$0._{2210}$
Nitrat	$0._{4235}$		$0._{4581}$		$0._{3603}$
Berech.	$0._{4232}$		$0._{4558}$		$0._{3532}$
Äquiv.	$103._{45}$		$102._{25}$		$98._{26}$
Oxyd.	$0._{2852}$		$0._{3090}$		$0._{2395}$
Ber.	$0._{2853}$		$0._{3073}$		$0._{2381}$
Äquiv.	$103._{84}$		$95._{85}$		$95._{57}$
Sulfat	$0._{3875}$		$0._{4196}$		$0._{3272}$
Ber.	$0._{3877}$		$0._{4176}$		$0._{3236}$
Äquiv.	$103._{43}$		$101._{86}$		$99._{89}$

Die Äquivalentgewichte wurden berechnet nach den Formeln

$$1.)\quad \frac{x}{x+62} = \frac{\text{Metall}}{\text{Nitrat}}$$

$$2.)\quad \frac{x}{x+8} = \frac{\text{Metall}}{\text{Oxyd}}$$

$$3.)\quad \frac{x}{x+48} = \frac{\text{Metall}}{\text{Sulfat.}}$$

Diese Äquivalentgewichtsbestimmungen zeigen, daß in dem am schwersten phenylierten Teile des radioaktiven Bleichlorids sich eine Substanz befindet, die ein niedrigeres Äquivalentgewicht besitzt als das Blei selbst. Da nun in eben diesen Materialien die Aktivität mit der Zeit nicht abnimmt, sondern wächst, ist diese Beimengung wohl als das Radioblei (RaD) anzusprechen.

Für die Aufarbeitung von nicht konzentriertem Bleichlorid kommt die Methode der Phenylierung zu teuer, sie bietet aber sehr bedeutende Vorteile, um den durch Destillieren mit Salmiak, durch Elektrolyse oder durch Kristallisation angereicherten Ra-D-Präparaten gewöhnliches inaktives Blei zu entziehen.

Wenn so die Konzentration von Ra-D eine gewisse Höhe erreicht hat, so bietet sich ein neuer Weg, um die Anreicherung von Ra-D noch höher zu treiben; das ist die Sublimation des Sulfats. Zu diesem Zweck raucht man das von der Phenylierung her übrig gebliebene Chlorid vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure ab, bis sich keine SO_3-Dämpfe mehr entwickeln. Dann setzt man die das Sulfat enthaltende Platinschale unter einen Trichter mit langem Trichterrohr und erhitzt zur hellen Rotglut. Der an den Trichterwandungen sitzende Anflug wird mit verdünntem Ammoniak abgelöst und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Anbei der Erfolg der Sublimation:

Sublimat.

	Gesamt-	β-Strahlung
4. Febr. 1808.		
Elektr. leer	11′ 15″	11′ —
Ur_3O_8	5′ 30″	9′ —
Sublimat	unmessbar	— 5″
10. Febr. 1908.		
Elektr. leer	13′ 15″	7′ 30″
Ur_3O_8	5′ 50″	7′ —
Sublimat	unmessbar	— 20″
1. Juni 1908.		
Elektr. leer	7′ —	13′ —
Ur_3O_8	4′ 45″	7′ —
Sublimat	unmessbar	— 25″

Rückstand.

8. Febr. 1908.		
Elektr. leer	12′ 15″	13′ —
Ur_3O_8	5′ 50″	8′ —
Rückstand	— 45″	6′ —
22. Febr. 1908.		
Elektr. leer	9′ 20′	7′ 30″
Ur_3O_8	5′ 15″	7′ 20″
Rückstand	— 50″	5′ 30″

1. Juni 1908.		
Elektr. leer	7′ —	7′ 30″
Ur_3O_8	4′ 45″	7′ —
Rückstand	— 50″	5 45″

In der Zeit vom 22. Febr. bis 1. Juni wurden die Messungen oft wiederholt und blieben die Präparate während dieser Zeit konstant. Der analytische Charakter der Sublimate ist der des Bleies; sie unterscheiden sich von diesem nur durch die leichte Flüchtigkeit der Sulfate. Versucht man die Sublimate mit Ammoniak auszuziehen, so besitzt dieser Auszug nach dem Eindampfen nur eine gewisse α-Aktivität und auch die Schwefelammonauszüge erweisen sich als β-strahlenlos.

Ähnlich wie bei einigen früher erhaltenen Präparaten wurde auch von diesen Sublimaten eine Äquivalentgewichtsbestimmung ausgeführt durch Überführung des Nitrats in Sulfat; dabei ergaben sich folgende Werte:

$0._{0512}$ Nitrat gaben
$0._{0459}$ Sulfat.

Errechnet man daraus das Äquivalentgewicht nach der Formel

$$\frac{x + 62}{x + 48} = \frac{0.0512}{0.0459},$$

so bekommt man $73._{24}$. Daraus folgt also wiederum, daß sich in diesem Teil eine Substanz befindet, welche ein niedereres Äquivalentgewicht besitzt als das Blei selbst mit dem Äquivalentgewicht 103.

Das Sulfat dieses Präparates ist gleich nach der Herstellung äußerst stark α-wirksam, so daß eine genaue Messung unmöglich ist; dagegen ist die durch schwarzes Papier dringende β-Strahlung zunächst nicht bedeutend, da RaE_2 durch die vorausgehende analytische Reinigung zusammen mit dem Wismut entfernt wurde. Nach 4 Wochen aber ist die β-Aktivität auf 14 Uraneinheiten gestiegen, die α-Aktivität ist unmeßbar stark. Nach 8 Wochen war Emanation noch nicht nachweisbar.

Vergegenwärtigen wir uns die Eigenschaften des Radiobleis noch einmal, so finden wir in seinen analytischen Reaktionen nirgends ein bemerkenswertes Abgehen vom analytischen Charakter des gewöhnlichen Bleis. Was es vom Blei unterscheidet, ist seine größere Tendenz, in die elementare Form überzugehen, und diese findet ihren Ausdruck in dem Verhalten gegen Magnesiumbromphenyl sowie in der leichteren Reduzierbarkeit seines flüssigen Chlorides durch geschmolzenes Zink. Charakteristich für RaD ist ferner die größere Flüchtigkeit seiner Verbindung, wie wir sie bei der Destillation des Chlorides zu seiner Konzentration benutzen, oder — und damit stellt sich RaD in sehr bemerkenswerter Weise in Gegensatz zu gewöhnlichem Blei — die Sublimierbarkeit seines Sulfats.

ÜBER DIE LEITFÄHIGKEIT VON LÖSUNGEN VON CHLORKALIUM UND CHLORNATRIUM IN METHYL-ALKOHOL-WASSER-GEMISCHEN.

Bericht nach einer im VIII. Bande der Revista de la Real Academia de Ciencias in Madrid erschienenen Abhandlung von *Aurelio Garzón y Carmona.*

Die Leitfähigkeitsmessungen, die *Aurelio Garzón y Carmona* an wässrig-methylalkoholischen Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium angestellt hat, sind nach der bekannten Methode von *Kohlrausch* ausgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, aus der gleichzeitig der Umfang der Untersuchungen zu entnehmen ist.

Trägt man die erhaltenen Resultate in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszisse die Temperatur und dessen Ordinate die Leitfähigkeit darstellt, so zeigt sich, daß die einander hinsichtlich der Konzentration und des Methylalkoholgehaltes entsprechenden Kurven der Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen *annähernd* parallel sind. Schreibt man nämlich die Mischungen

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + a (t—25) + b (t—25)^2]$$

in der Form

$$\Lambda_t = \lambda_{25} + A (t—25) + B (t—25)^2$$

so findet man, daß die einander entsprechenden Werte der Koëffizienten A *fast* gleich sind.

Für jeden der beiden Elektrolyten und für jede Konzentration nimmt, wie sich direkt aus der Tabelle entnehmen läßt, der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit mit wachsendem Alkoholgehalt zunächst zu, geht dann durch ein Maximum und nimmt darauf wieder ab. Die Kurven konvergieren zu um so niedrigeren Temperaturen, je höher die Konzentrationen sind, ja bei den verdünntesten, den hundertstelnormalen Lösungen schneiden sich die Kurven zum Teil sogar schon in dem untersuchten Temperaturgebiete.

Stellt man graphisch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Alkoholgehalt der Lösungen dar, so erkennt man den großen Einfluß, den kleine Alkoholmengen ausüben, denn der stärkste Abfall der Kurven entspricht der Zunahme des Alkoholgehaltes von 0 auf 20 %, eine Tatsache, auf die bereits *Zelinsky* und *Krapivin* hingewiesen haben, während nach der irrigen Ansicht von *Lenz* die durch Alkoholzusatz bedingte relative Abnahme der Leitfähigkeit von der Alkoholkonzentration selbst annähernd unabhängig sein sollte.

Daß die Leitfähigkeit gleichnormaler und gleichtemperierter Lösungen mit steigendem Prozentgehalt an Methylalkohol durch ein Minimum geht, ist bereits für spezielle Fälle von verschiedenen Autoren bemerkt worden. Aus den vorliegenden Untersuchungen scheint sich nun in der Tat ableiten zu lassen, daß dieses Minimum eine allgemeine Erscheinung ist, denn es findet sich in den Kurven bereits bei normalen Lösungen angedeutet und spricht sich mit abnehmender Normalität immer stärker aus. Sein Auftreten hängt von der Natur und Konzentration des Salzes und von der Temperatur ab.

Clausthal am Harz. *Werner Mecklenburg.*

Tabelle.

Normalität der Lösung	Methylalkoholgehalt der Lösung	Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösungen	Leitfähigkeit der Chlornatriumlösungen
$^1/_1$	0 %	$\lambda_t = 0{,}11050\,[1 + 0{,}016\,(t-25)]$	$\lambda_t = 0{,}08832\,[1 + 0{,}0184\,(t-25)]$
$^1/_1$	20 %	$= 0{,}07935\,[1 + 0{,}0095\,(t-25)]$	$= 0{,}07161\,[1 + 0{,}0208\,(t-25)]$
$^1/_1$	40 %	$= 0{,}0629\,[1 + 0{,}029\,(t-25)]$	$= 0{,}04725\,[1 + 0{,}024\,(t-25)]$
$^1/_1$	60 %	$= 0{,}03054\,[1 + 0{,}00167\,(t-25) - 0{,}00004\,(t-25)^2]$	$= 0{,}03898\,[1 + 0{,}0215\,(t-25) + 0{,}000253\,(t-25)^2]$
$^1/_{10}$	0 %	$= 0{,}013124\,[1 + 0{,}019\,(t-25)]$	$= 0{,}01042\,[1 + 0{,}019\,(t-25) + 0{,}00007\,(t-25)^2]$
$^1/_{10}$	20 %	$= 0{,}00903\,[1 + 0{,}0212\,(t-25)]$	$= 0{,}00755\,[1 + 0{,}33\,(t-25) + 0{,}05\,(t-25)^2]$
$^1/_{10}$	40 %	$= 0{,}006943\,[1 + 0{,}023\,(t-25)]$	$= 0{,}005824\,[1 + 0{,}014\,(t-25) + 0{,}00011\,(t-25)^2]$
$^1/_{10}$	60 %	$= 0{,}006224\,[1 + 0{,}0226\,(t-25) + 0{,}000154\,(t-25)^2]$	$= 0{,}005039\,[1 + 0{,}023\,(t-25) + 0{,}00009\,(t-25)^2]$
$^1/_{10}$	80 %	$= 0{,}005347\,[1 + 0{,}015\,(t-25) + 0{,}00023\,(t-25)^2]$	$= 0{,}004924\,[1 + 0{,}016\,(t-25)]$
$^1/_{50}$	0 %	$= 0{,}00233\,[1 + 0{,}0207\,(t-25)]$	—
$^1/_{50}$	20 %	$= 0{,}002071\,[1 + 0{,}023\,(t-25)]$	—
$^1/_{50}$	40 %	$= 0{,}001465\,[1 + 0{,}026\,(t-25) + 0{,}00015\,(t-25)^2]$	—
$^1/_{50}$	60 %	$= 0{,}001339\,[1 + 0{,}023\,(t-25)]$	—
$^1/_{50}$	80 %	$= 0{,}001218\,[1 + 0{,}02\,(t-25) + 0{,}00016\,(t-25)^2]$	—
$^1/_{100}$	0 %	$= 0{,}001482\,[1 + 0{,}019\,(t-25) + 0{,}000029\,(t-25)^2]$	$= 0{,}00111\,[1 + 0{,}0206\,(t-25) + 0{,}000077\,(t-25)^2]$
$^1/_{100}$	20 %	$= 0{,}001180\,[1 + 0{,}023\,(t-25) + 0{,}00002\,(t-25)^2]$	$= 0{,}000818\,[1 + 0{,}024\,(t-25) + 0{,}00016\,(t-25)^2]$
$^1/_{100}$	40 %	$= 0{,}000773\,[1 + 0{,}023\,(t-25) + 0{,}00013\,(t-25)^2]$	$= 0{,}000897\,[1 + 0{,}026\,(t-25) + 0{,}0002\,(t-25)^2]$
$^1/_{100}$	60 %	$= 0{,}000693\,[1 + 0{,}026\,(t-25) + 0{,}000015\,(t-25)^2]$	$= 0{,}00055\,[1 + 0{,}024\,(t-25) + 0{,}00018\,(t-25)^2]$
$^1/_{100}$	80 %	$= 0{,}001215\,[1 + 0{,}02\,(t-25) + 0{,}00009\,(t-25)^2]$	$= 0{,}000583\,[1 + 0{,}02\,(t-25) + 0{,}00011\,(t-25)^2]$
$^1/_{100}$	100 %	$= 0{,}000643\,[1 + 0{,}0127\,(t-25)]$	$= 0{,}000624\,(1 + 0{,}02\,(t-25) + 0{,}00031\,(t-25)^2]$

BÜCHER-BESPRECHUNGEN.

1) **C. Heinke: Handbuch der Elektrotechnik,** bearbeitet von Prof. Dr. H. Ebert, München — H. Eisler, Wien — Dr. B. Gleichmann, München — Prof. Dr. C. Heinke, München — R. O. Heinrich, Berlin — J. Heubach, Niedersedlitz — O. Jentsch, Berlin — Prof. Dr. J. Kollert, Chemnitz — Prof. Dr. F. Niethammer, Brünn — J. Noebels, Berlin — Karl Pichelmayer, Wien — H. Pohl, Berlin — F. Ross, Wien — A. Schluckebier, Berlin — E. Schulz, München — Dr. E. Sieg, Kalk bei Köln — B. Soschinski, Berlin — K. Wilkens, Berlin — R. Ziegenberg, Berlin.

I. Band. Die Elektrophysik und die Theorie des Elektromagnetismus, von C. Heinke und H. Ebert.

1. Abteilung: Die Entwickelung der Elektrophysik. Die Hilfsvorstellungen der Elektrophysik. XIV und 408 Seiten, mit 77 Abbildungen. 1902. Preis 18 M.

2. Abteilung: Die elektrischen Ausgleichsvorgänge. Der Ferromagnetismus. XVIII und 548 Seiten, mit 355 Abbildungen. 1904.

3. Abteilung: Die Theorie des Elektromagnetismus. VIII und 83 Seiten, mit 17 Abbildungen. 1900. Preis für Abteilung 2 und 3, 25 M.

II. Band. Die Meßtechnik, bearbeitet von C. Heinke, J. Kollert, R. O. Heinrich und R. Ziegenberg.

1. Abteilung: Die Grundlagen der Meßtechnik, von C. Heinke, mit 32 Abbildungen.

2. Abteilung: Gleichstrommessungen.

3. Abteilung: Photometrie, von J. Kollert. Mit 376 Abbildungen. XVIII und 472 Seiten. 1905. Preis für Abteilung 1—3 20 M.

4. Abteilung: Wechselstrommessungen, Wellenstrommessungen und magnetische Messungen, von C. Heinke. XV und 330 Seiten, mit 285 Abbildungen.

5. Abteilung: Die technischen Meßinstrumente, von R. O. Heinrich und D. Bercovitz. VI und 85 Seiten, mit 91 Abbildungen und einer Tafel.

6. Abteilung: Die Elektrizitätszähler, von R. Ziegenberg. IX und 208 Seiten, mit 190 Abbildungen. 1908. Preis für Abteilungen 4—6 M. 24.

Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

Die deutsche Literatur ist nicht arm an vorzüglichen Gesamtdarstellungen der Elektrotechnik, wir denken da in erster Linie an das treffende Werk von E. Kittler im Enkeschen Verlage, an die elektrotechnische Bibliothek im Verlag von Vieweg und Sohn in Braunschweig und andere mehr. Trotz dieser scharfen Konkurrenz dürfte das vorliegende groß angelegte Werk dieselbe nicht zu fürchten haben. Durch eine geschickte Wahl vortrefflicher Mitarbeiter, welche meist Autoritäten des bearbeiteten Spezialfaches sind, hat es der Herausgeber verstanden, unterstützt durch ein verständnisvolles Eingehen der Verlagsbuchhandlung auf die Pläne der Autoren, ein Werk zu schaffen, das, falls das komplette Werk hält, was die vorliegenden Abteilungen versprechen, mustergiltig in seiner Art ist. Unsern Lesern dürfte namentlich die klare Darstellung Hermann Eberts über die Theorie des Elektromagnetismus und die Arbeiten Heinkes im ersten Bande des vorliegenden Werkes interessieren. Ganz allgemein ist zu bemerken, daß die Theorie nur bis zu dem Grade berücksichtigt wurde, der sich als nötig erwies für ein volles Verständnis der technischen Seite der Elektrophysik. Angenehm berührt die „philosophische

Vertiefung" der Materie, wie solche an den verschiedenen Stellen des Werkes zum Ausdruck kommt und das Lesen des an und für sich trockenen Stoffes zu einer angenehmen, teilweise spannenden Lektüre macht.

Vortrefflich ist auch die Darstellung der im zweiten Bande behandelten Meßtechnik, und möchten wir namentlich es nicht unterlassen, die zahlreichen Illustrationen, welche gerade diesen Band schmücken, lobend hervorzuheben. Für den in praktischer Laboratoriumsarbeit tätigen Physiker bietet diese „Meßtechnik" eine Quelle, die wohl nur in den seltensten Fällen versagen dürfte. Der übrige Inhalt des Buches liegt dem Rahmen unserer Zeitschrift zu fern, als daß wir ausführlich darauf eingehen könnten. Wir wünschen dem vorzüglich ausgestatteten und relativ billigen Werke die weiteste Verbreitung und dies namentlich im Interesse der Leser.

W.

2) **Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie** mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1908. Bearbeitet von Ferdinand Fischer in zwei Teilen.

1. Abteilung: Anorganischer Teil XXXIV und 665 Seiten. 1909. Preis 15 M.

2. Abteilung: Organischer Teil XXVIII und 619 Seiten. 1909. Preis 15 M.

Verlag von Otto Wigand, G. m. b. H. in Leipzig.

Der alte, längst bewährte Wagner-Fischersche Jahresbericht liegt nun auch für das Jahr 1908 abgeschlossen vor. Der Wert solcher Publikationen liegt in deren Vollständigkeit und dürfte dieselbe, sofern die deutsche Patentliteratur in Frage kommt, erreicht sein. Weniger dürfte dies von der außerdeutschen Patentliteratur gelten, wo wir zahlreiche Lücken bei gemachten Stichproben finden konnten. Trotz dieser Mängel gehört das Werk zu den sogenannten unentbehrlichen, für jeden, der an den engen Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik regen Anteil nimmt.

W.

3) **Otto Dziobek: Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung.** X und 648 Seiten. Mit 150 Figuren im Texte. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner, 1910. Preis 16 Mark.

Die Vorlesungen, welche der Verfasser an der technischen Hochschule in Charlottenburg seit einer Reihe von Jahren gehalten, hat er im vorliegenden Bande der Öffentlichkeit übergeben. Die deutsche Literatur ist sicherlich nicht arm an Bearbeitungen des hier behandelten Stoffes, und doch bietet die gewählte Darstellungsform einen besonderen Reiz durch die klare Methodik und elegante Schreibweise des Verfassers. Das Werk teilt sich in 3 „Bücher", von denen jedes drei Abschnitte zählt. Jeder Abschnitt ist in 4 bis 5 Paragraphen und die letzteren wieder in Nummern eingeteilt. Übungsaufgaben und deren Lösungen sind reichlich vorhanden. Das Buch ist so geschrieben, daß ein denkender Leser, lediglich mit den Vorkenntnissen der 4 Species, das gesteckte Pensum erreichen kann; mit größerer Leichtigkeit dürfte es kaum möglich sein, in die Infinitesimalrechnung einzudringen. Dieser Vorzug dürfte dem Werk einen vollen Erfolg sichern.

W.

4) **E. Grimsehl: Lehrbuch der Physik zum Gebrauche beim Unterricht, bei akademischen Vorlesungen und zum Selbstunterricht**. XII und 1052 Seiten. Mit 1091 Figuren im Texte, 2 farbigen Tafeln und einem Anhange enthaltend Tabellen physikalischer Constanten und Zahlentabellen. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner, 1909. Preis 16 Mark.

Der Verfasser des vorliegenden Buches hat in seiner Eigenschaft als Physiklehrer an der Hamburger Oberrealschule den betreffenden Fachunterricht derart geleitet, daß er in jedem Jahre ein anderes physikalisches Spezialgebiet vortrug als im Jahre vorher. Auf diese Weise lernte die eine Schülergeneration die Wärmelehre, eine andere besonders die Mechanik u. s. f. kennen. Alles was Verfasser in den verschiedenen Jahren seinen Schülern in der oben angedeuteten selektiven Behandlung an Physik beigebracht hat, wird im vorliegenden Buche zusammengestellt, und es ist so ein Lehrbuch der Physik entstanden, das in mannigfacher Beziehung seine Vorzüge bietet. Das Buch ist reich an eigenen und originellen Ideen und bietet dem Lehrer mehr noch als dem Lernenden. Dankbar zu begrüßen ist es, daß Verfasser die beim Lehrbuchschreiben fast zur Mode gewordene Scheu vor der Differentialrechnung überwunden und dieses unentbehrliche Werkzeug in zwar nicht ausgedehnter, aber doch genügender Weise zur Anwendung gebracht hat. Die vorzügliche Ausstattung und der billige Preis des starken Bandes werden weitere Faktoren sein, um Autor und Verleger für die angewandte Mühe zu belohnen.

W.

LE CHIMISTE AU LABORATOIRE ••• ET A L'USINE •••

REVUE TECHNIQUE DE CHIMIE

Journal d'Informations Industrielles et Commerciales

Paraît le 1er et le 15 de chaque mois

ET LE

DICTIONNAIRE UNIVERSEL DES BREVETS

DU DOMAINE DE LA CHIMIE.

ADMINISTRATION RÉDACTION: A **BERCHEM-SAINTE-AGATHE** LEZ **BRUXELLES**

La Revue „LE CHIMISTE" est envoyée à plus de 12,000 Négociants et Industriels de BELGIQUE, de FRANCE, de HOLLANDE, etc.

aux Métallurgistes, Mines métalliques, Verreries, Faïenceries, Fabriques de Produits Chimiques, d'Engrais chimiques, de Ciments, de Produits réfractaires, de Couleurs et de Vernis, d'Huiles et de Graisses, de Bougies et de Savons, d'Explosifs et d'Allumettes, de Colles et de Gélatines, d'Amidons et de Dextrines, d'Essences et de Parfums, de Caoutchouc, etc., Usines à gaz, Tanneries, Papeteries, Sucreries, Distilleries, Usines textiles, Importateurs, Exportateurs, Droguistes, etc.

TIRAGE MINIMUM GARANTIE: 75,000 Exemplaires par AN.

Helmholtz

Eine Zeitschrift für die exakten Wissenschaften

mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen

in Verbindung mit befreundeten Fachgenossen herausgegeben von

DR. TH. v. SIMSON.

Preis des Bandes von 12 Heften von je 3—4 Bogen 16 Mark = 20 Kronen = 20 Franks.

Den Namen einer Persönlichkeit zum Titel und Programm einer Zeitschrift zu wählen, wird in nur seltenen Fällen gestattet sein. Und ist dieser Titel der Name einer Persönlichkeit, so muß derselbe ein fest umgrenztes, auch weiteren Kreisen bekanntes Programm darstellen.

Programmatische Persönlichkeiten aber sind selten.

Hermann von Helmholtz gehört zu diesen Seltenen.

Er war einer der letzten, welche das Gesamtgebiet der exakten Wissenschaften zu meistern vermochten; seinen Namen an die Spitze einer wissenschaftlichen Zeitschrift stellen, ehrt dieselbe und verpflichtet anderseits die Mitarbeitenden, nur Bestes zu liefern.

Inhaltlich wird die neue Zeitschrift Arbeiten aus dem Gesamtgebiete der exakten Wissenschaften bringen, ihre Anwendungen und ihre Geschichte sollen besonders berücksichtigt und der philosophischen Vertiefung der exakten Wissenschaften soll in hervorragender Weise gedacht werden.

Das Erscheinen der Hefte wird ein zwangloses sein.

Alle die Redaktion betreffenden Korrespondenzen sind zu richten:

Redaktion Helmholtz, Neustadt a. d. Haardt.

Bestellungen, Anfragen betr. Inserate etc. an: **Geschäftsstelle Helmholtz, Neustadt a. d. Haardt.**

SOCIÉTÉ ANONYME
DES
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES
ET DES IMPRIMERIES TECHNIQUES FRANCIS LAUR RÉUNIES

Capital: **1000000** de Francs

23 rue Brunel (Porte-Maillot) Paris (17e)

Publications de la Société:

REVUE DES MÉTAUX & ALLIAGES

(2me année)

Scientifique, industrielle et commerciale paraissant mensuellement

Abonnements: Un an: **France**. . 18 fr. — **Étranger**. . 24 fr. — No mensuel **1 fr. 50**

L'OR

L'argent et les pierres précieuses

Nouvelle revue mondiale

Abonnements: Un an: **France**. . 12 fr. — **Étranger**. . 20 fr. — No mensuel **1 fr. 50**

LES INVENTIONS ILLUSTRÉES

— ARTS — SCIENCES — INDUSTRIES —

Revue hebdomadaire paraissant tous les dimanches

Abonnements: Un an: **France**. . . . . 20 fr. — **Étranger**. . . . . 25 fr.

JOURNAL DU PÉTROLE

(10e année)

Revue de l'industrie du Pétrole

Abonnements: **France**. . . . . 25 fr. — **Étranger**. . . . . 35 fr.

REVUE DE L'ÉVOLUTION ÉCONOMIQUE

(7e année)

TRUSTS, CARTELS, COMPTOIRS & SYNDICATS

Paraissant le 10 et le 25 de chaque mois

Abonnements de fondateur 100 fr. — **France 50** fr. — **Étranger 55** fr. — **Presse 10** fr.

LA CHRONIQUE INDUSTRIELLE

(33e année) *Fondée par D. A. Casalonga* (33e année)

Abonnements: **Paris et Départements**. . . . . 36 fr. — **Étranger**. . . . 45 fr.

LE PRATICIEN INDUSTRIEL

(33e année) *Journal des Arts et Métiers* (33e année)

Abonnements: **Paris et Départements**. . . . . 12 fr. — **Étranger**. . . . 20 fr.

NOUVELLE RÉGLEMENTATION DU TRAVAIL

(6e année)

Commentaire mensuel des lois ouvrières & du travail dans les ateliers

Abonnements: **France**. . . . . 10 fr. — **Étranger**. . . . . 12 fr.

Editeurs: ZANICHELLI de Bologna, ALCAN de Paris, ENGELMANN de Leipzig, WILLIAMS et NORGATE de Londres.

„Scientia"

Revue internationale de synthèse scientifique

Direktion: G. BRUNI — A. DIONISI — F. ENRIQUES
A. GIARDINA — E. RIGNANO.

Scientia a été fondée en vue de contrebalancer les fâcheux effets des spécialisations scientifiques à outrance. Elle publie des articles qui se rapportent aux branches diverses de la recherche théorique, depuis les mathématiques jusqu'à la sociologie, et qui tous sont d'un intérêt général; elle permet ainsi à ses lecteurs de se tenir au courant de l'ensemble du mouvement scientifique contemporain.

Scientia paraît quatre fois par an par livraisons de 280 à 300 pages, formant, à la fin de chaque année, deux beaux volumes de 560 à 600 pages imprimés en caractères neufs et sur papier de choix.

Scientia, qui est dans sa quatrième année d'existence, a conquis du premier coup la faveur du monde savant, grâce à la collaboration qu'elle s'est assurée des autorités scientifiques les plus éminentes de l'Europe et de l'Amérique. Elle a publié, outre les articles de ses Directeurs: **MM. Bruni, Enriques, Dionisi, Rignano**, des travaux de MM. **Poincaré, Picard, Tannery, Volterra, Boutroux, Borel, Fabry, Zeuthen, Zeeman, Arrhenius, Georges Darwin, Crommelin, Edington, Maunder, Lowell, Ritz, Seeliger, Soddy, Ostwald, Wallerant, Lehmann, Schiaparelli, Ciamician, Raffaele, Foà, Höber, Galeotti, Ebstein, Demoor, Asher, Fredericq, Lugaro, Delage, Caullery, Rabaud, Driesch, Wiessner, Haberlandt, Bohn, Claparède, Janet, Rey, Pikler, Cunningham, Westermarck, Kidd, Landry, Edgeworth, Vilfredo Pareto, Achille Loria, Sombart, Carver, Oppenheimer, Meillet, Bortkiewicz, Riccobono, Philippe Sagnac, Salomon Reinach, Simmel, Scialoja** etc.

A partir de Janvier 1909 *Scientia* joint au texte principal, portant les articles dans la langue de leurs auteurs **un supplément avec la traduction française de tout les articles allemands, anglais et italiens.** Elle est ainsi accessible à quiconque connaît la seule langue française.

Prix de l'abonnement:

Union Postale **25** frs. — Mk. **20** — **20** s.

DIRECTION ET ADMINISTRATION: *Milano (Italie)-Via Aurelio Saffi II.*

American Chemical Journal.

Edited by

Ira Remsen

President of the Johns Hopkins University.

This Journal contains original articles by American chemists; reviews of works relating to chemistry: reports on progress in the various departments of chemistry: and items of general interest to chemists. Twelve numbers of about 100 pages each are published annually, at regular intervals, and form two volumes. A number is issued each month. The subscription price is Dollar 5.00 a year in advance; single numbers 50 cents; and foreign subscriptions Dollar 5.50 per year in advance; this includes postage.

Editorial communications should be addressed to the Editor, IRA REMSEN, Baltimore, Md.

Communications concerning subscriptions should be addressed to the Johns Hopkins Press, Baltimore, Md.

Cl. Riefler

Fabrik mathematischer Instrumente

Nesselwang u. München.

Präzisions- Reisszeuge,
Astronomische Präzisions-Uhren,
Nickelstahl-Präzisions- Pendel.

St. Louis 1904
Paris 1900 } Grand Prix.
Lüttich 1905

Illustrierte Preislisten gratis.

Inhalt des vorliegenden Doppelheftes.

Seite

1. William N. Berg: Die Beziehung zwischen der physiologischen Wirkung der Ionen und ihren physiko-chemischen Eigenschaften 161
2. E. Poulsson: Optische Antipoden 188
3. Henri Micheels: Die Wirkungen der wässrigen Lösungen von Elektrolyten auf die Keimung 195
4. P. de Heen: Materialismus, Energetik und die Theorie der Substanz 215
5. Dr. Manville: Ion, Elektron und Atom 249
6. Jean Perrin: Brown'sche Bewegung und molekulare Grössen 257
7. A. Rassenfosse: Beiträge zum Studium der elektrolytischen Leitfähigkeit der fluoreszierenden Lösungen 269
8. Georg Ebert: Verhalten von Bleichlorid aus Pechblende gegen Phenylmagnesiumbromid 277
9. Werner Mecklenburg: Ueber die Leitfähigkeit von Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium in Methyl-Alkohol-Wasser-Gemischen 284

Bücherbesprechungen:

1. C. Heinke: Handbuch der Elektrotechnik 286
2. Ferdinand Fischer: Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie 287
3. Otto Dziobek: Vorlesungen über Differential- und Integralrechnungen . . . 287
4. E. Grimsehl: Lehrbuch der Physik 288